UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. SA45
Accession no. 35,483

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Abegg-Breslau, Dr. E. Baur-München, Dr. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Donath-Brünn, Dr. Drucker-Leipzig, Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van't Hoff-Berlin, Prof. Freih. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Dr. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudorf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

X. BAND.

MIT 23 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1906.

23⁵
92/4

LIBRARY
UNIV OF MAINE

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker, Leipzig . . 1

Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Dr. Julius Schmidt, Privatdozent an der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart 67

Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg, Berlin, Mitglied der internationalen Jury in St. Louis . 147

Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches in Brünn 243

Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Privatdozent Dr. Julius Meyer, Breslau. Mit 23 Abbildungen 359

Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn, Dozent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien . . . 409

35, 483

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/chemischerundche0000prof_g9q7

Die Anomalie der starken Elektrolyte.

Von

Dr. K. Drucker, Leipzig.

Einleitung.

Als das bisher wesentlichste Ergebnis der ausgedehnten Diskussionen über das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, bezw. den Dissoziationsgrad, welche in den letzten Jahren stattgefunden haben, darf es bezeichnet werden, daß man die leitenden Gedanken ausgesprochen hat, nach welchen das Problem weiterhin behandelt werden soll. Wiewohl über gewisse Punkte von nebensächlicher Wichtigkeit Einigung bisher nicht erzielt wurde, liegt doch der Hauptgedanke jetzt klar. Er besteht darin, daß die miteinander genetisch verbundenen Theoreme, welche man als die Grenzgesetze verdünnter Lösungen zu bezeichnen pflegt, durch Einführung von neuen Annahmen derart erweitert werden, daß sie alle wiederum als Gesetze von gleichem Gültigkeitsbereiche erscheinen. Die neu eingeführten Größen haben zwar zunächst den Charakter von empirischen Korrektionsgliedern, da sie aber als solche experimentell ermittelt werden können, so besteht die Aussicht, später die ihrem Zahlenwerte nach wahrscheinlich von Stoff zu Stoff verschiedenen Größen unter einem neuen theoretischen Gesichtspunkte zusammenfassen zu können, wodurch dann die allgemeine Theorie ideal verdünnter Lösungen zur allgemeinen Theorie mäßig verdünnter [1]) und später zu der beliebig konzentrierter Lösungen erweitert wäre.

Was die eben erwähnten noch vorhandenen Meinungsverschiedenheiten betrifft, so sollen sie später zur Sprache kommen und daher

[1]) Es dürfte zweckmäßig erscheinen, diejenigen Lösungen, auf welche sich die neueren Theorien von Nernst, Jahn u. a. beziehen, als mäßig verdünnte von konzentrierten und ideal verdünnten definitionsmäßig zu unterscheiden. Die Bezeichnung ist in diesem Sinne schon wiederholt gebraucht worden, jedoch hält man sich noch nicht allgemein an sie.

hier übergangen werden. Man ist aber — das geht aus allen in Betracht kommenden Publikationen hervor — darüber einig, daß experimentelle Beweise vorliegen, aus denen auf die Existenz realer Ausnahmen von den Gesetzen ideal verdünnter Lösungen geschlossen werden muß, und zwar schließt man auf solche Ausnahmen für Konzentrationen, die man als recht klein bezeichnen darf. Das Vorhandensein abnormer, insbesondere im Verhalten von sogenannten starken Elektrolyten zu Tage tretender Erscheinungen soll nun hier zwar durchaus nicht in Frage gezogen werden, umsoweniger, als ja schon Hinweise auf die Ursachen der Anomalien vorliegen. Dagegen scheint es angebracht, die bisher betreffs dieses Problems wenig beachtete Frage zu erheben, wieweit die Beweiskraft des vorhandenen Zahlenmaterials reicht und von welcher Konzentrationsgrenze abwärts die bisher erzielte experimentelle Genauigkeit nicht mehr genügt, um die Behauptung der Nichterfüllung der Grenzgesetze zu begründen [1]).

Es handelt sich im wesentlichen um Lösungen von Elektrolyten in Wasser, da für Nichtelektrolyte die Erfüllung der Grenzgesetze vielfach für so hohe Konzentrationen nachgewiesen worden ist, daß kaum noch von einem Ueberschusse des Lösungsmittels gesprochen werden darf.

Da man die Gültigkeit der Grenzgesetze für Elektrolyte an der Formel des Verdünnungsgesetzes zu prüfen pflegt, so zerfällt die Frage in zwei Teile; erstens: wie groß ist die Genauigkeit der wichtigsten experimentellen Methoden, zweitens: wieviel beträgt der Einfluß der konstanten oder zufälligen Fehler auf die Dissoziationskonstante?

Was die Methoden anlangt, so hat man drei Kategorien zu unterscheiden; erstens diejenigen, welche den totalen osmotischen Effekt, d. h. das van t'Hoffsche i liefern, zweitens diejenigen, welche die Konzentration der Ionen oder eines Ions geben, also die Messung der Leitfähigkeit, der katalytischen Wirksamkeit, der Farbintensität, der elektromotorischen Kräfte etc., an dritter Stelle endlich sind als Repräsentanten der Verfahren zur direkten Bestimmung des undis-

[1]) Gelegentliche Hinweise auf die Wichtigkeit dieser Frage finden sich wohl in der Literatur, z. B. in Ostwalds Leitfähigkeitsuntersuchungen und den Abhandlungen von Loomis und Wildermann über Gefrierdepressionen. Etwas näher gingen besonders Schreber, Z. phys. Ch. **24**, 651, 1897, und Rudolphi, Z. phys. Ch. **17**, 385, 1895, auf sie ein. Vergl. auch Auerbach, Z. anorg. Ch. **37**, 353, 1903.

soziierten Teiles die Messung des Partialdruckes und die der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln zu erwähnen [1]).

Abschnitt I.

Die Meßmethoden.

Zur Feststellung der Gleichgewichtsverhältnisse eines Systems, speziell des Dissoziationsgrades und der Dissoziationskonstanten eignet sich im Prinzip natürlich jede der Methoden, die auf ein die fraglichen Konzentrationen betreffendes Theorem begründet werden können. Aus der von van t'Hoff [2]) gegebenen Zusammenstellung von Grundsätzen, die der osmotischen Theorie ihre Existenz verdanken, lassen sich allein sieben und, wenn man die Messung elektromotorischer Kräfte einbezieht, acht Methoden ableiten, die, hinreichend große Meßgenauigkeit vorausgesetzt, wegen der Gemeinsamkeit ihrer Grundlage notwendigerweise zu gleichen Resultaten führen müssen, sofern eben die Voraussetzungen nicht durch fremde, entweder durch die spezielle Versuchsanordnung bedingte oder außerhalb des Rahmens der Theorie liegende Einflüsse hinfällig gemacht werden. Von allen weiteren Methoden ist in erster Linie bekanntlich die der elektrischen Leitfähigkeit zu nennen, ferner noch eine Anzahl weniger wichtiger Verfahren, die großenteils nur Relativbestimmungen gestatten und nicht allgemein anwendbar sind, so z. B. Kolorimetrie und Messung gewisser katalytischer Effekte.

An dieser Stelle kommt als wichtig nur ein Teil der denkbaren Methoden in Betracht, deren Eigentümlichkeiten kurz zu besprechen die nächstfolgenden Seiten bestimmt sind, da eine Diskussion dieser Art bisher noch nicht vorliegt.

1. Direkte Messung des osmotischen Druckes.

Seit den bekannten Versuchen Pfeffers, die später von anderer Seite zum Teil mit zweifelhaftem Erfolge wiederholt wurden, sind wenig methodische Fortschritte zu verzeichnen. Erst in jüngster Zeit

[1]) Vielleicht darf bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, daß nicht notwendigerweise alle Methoden, sofern nur genau genug gemessen werden kann, übereinstimmende Ergebnisse liefern müssen, weil es nicht von vornherein feststeht, daß für alle in Frage kommenden Eigenschaften die gleiche Verdünnungsfunktion gilt.

[2]) Vorlesungen Bd. II.

gelang H. N. Morse[1]) die Herstellung von Membranen, die zur Untersuchung von Drucken bis zu mehr als 20 Atmosphären dienen können. Die Anwendung dieser Verbesserungen auf Gleichgewichtserscheinungen von Elektrolyten steht noch aus.

2. Kryoskopie.

Diese zur Zeit wichtigste und genaueste aller derjenigen Methoden, welche den osmotischen Totaleffekt messen, verdankt ihre Ausbildung zu einem Präzisionsverfahren den bekannten Arbeiten Beckmanns und ferner den Arbeiten von Nernst und Abegg[2]), Abegg[3]), Raoult[4]), Meyer-Wildermann[5]), Loomis[6]), Hausrath[7]), Roloff[8]), Prytz[9]), Th. W. Richards[10]), Battelli und Stefanini[11]), eventuell noch zu erwähnen sind Walker und Robertson[12]), Roth[13]), Ponsot[14]), Düllberg[15]) (Smeaton), W. Biltz[16]), Barnes[17]), Barmwater[18]), Hebb[19]).

Insbesondere die erstgenannte Abhandlung, welche sich mit der theoretischen Diskussion einiger Fehlerquellen beschäftigt, bildet die Grundlage für alle die Versuchsanordnungen, welche dem alten Rüdorffschen Prinzip — Unterkühlung und deren Aufhebung eventuell durch Impfen — entsprechen und am meisten in Gebrauch sind. Die oben zitierten Arbeiten machen nicht sämtlich von diesem Grund-

---

[1]) Am. Ch. Journ. **26**, 80, 1901; **28**, 1, 1902; **29**, 173, 1903.

[2]) Z. phys. Ch. **15**, 681, 1894.

[3]) Z. phys. Ch. **15**, 209, 1894 u. **20**, 207. 1896. Wied. Ann. **64**, 486, 1898.

[4]) Z. phys. Ch. **27**, 617, 1898.

[5]) Z. phys. Ch. **15**, 337 u. 358, 1894; **19**, 63 u. 233, 1896; **25**, 711 u. 699, 1898; **30**, 341, 508, 577, 1899; **32**, 288, 1900; **46**, 43, 1903.

[6]) Wied. Ann. **51**, 500, 1894; **57**, 495 u. 521, 1896; **60**, 523, 1897; Z. phys. Ch. **37**, 407, 1901.

[7]) Drud. Ann. **9**, 522, 1902.

[8]) Z. phys. Ch. **18**, 572, 1895.

[9]) Drud. Ann. **7**, 882, 1902.

[10]) Z. phys. Ch. **44**, 563, 1903.

[11]) Nuov. Cim. (4) **9**, 5, 1899.

[12]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **24**, IV, 363, 1903.

[13]) Z. phys. Ch. **43**, 539, 1903.

[14]) Recherches sur la congélation, Paris Gauthier-Villars, 1896.

[15]) Z. phys. Ch. **45**, 129, 1903.

[16]) Z. phys. Ch. **40**, 185, 1902.

[17]) Transact. Nova Scot. Inst. of Sciences **10**, 139, 1899.

[18]) Om det osmotiske tryks natur. Kopenhagen 1898.

[19]) Transact. Nova Scot. Inst. of Sciences **10**, 409, 1901.

satz Gebrauch, der für Präzisionsmessungen außer der Temperaturbestimmung noch eine direkte Ermittlung der Lösungskonzentration nach der Einstellung deswegen unbedingt erfordert, weil die bekannte Berechnung der Menge des ausgeschiedenen Eises aus dem Unterkühlungsgrade keine ausreichende Genauigkeit gewährt.

Dieselben beiden Feststellungen machen sich zwar auch für das andere Verfahren nötig, welches von einigen der genannten Autoren benutzt worden ist, aber dessen Anwendung ermöglicht eine bedeutende Vereinfachung der Apparatur und die Vermeidung gewisser wichtiger Korrektionen, und zwar darum, weil die Anordnung der Erreichung und konstanten Erhaltung des wahren Gefrierpunkts sehr günstig gestaltet werden kann. Die Hauptschwierigkeit der Unterkühlungsmethode, deren Besiegung nur in sehr wenigen Fällen bisher gelungen ist, liegt in der Kompensation der Rührwärme.

Zwar trägt die Nernst-Abeggsche Theorie diesem Einflusse Rechnung, aber die praktische Berücksichtigung erfordert ein genaues Studium und sehr sorgfältige Handhabung des Apparates [1]).

Die Korrektur verkleinert sich allerdings, wenn die vorhandene Eismenge groß genug ist, um jede auftretende Wärmetönung sofort aufzunehmen, aber die Einhaltung dieser Bedingung bringt mancherlei Unbequemlichkeiten mit sich und ist sogar mitunter absichtlich vermieden worden [2]).

Daher erscheint für die Zukunft die Anordnung von Prytz u. a. vorteilhaft, die darin besteht, daß man durch einen das Thermometer umhüllenden Mantel aus zerkleinertem Eis, der durch Einbettung in ein Weinholdsches Vakuumgefäß nach Möglichkeit gegen Wärmezufluß geschützt ist, solange eine bestimmte Lösung fließen läßt, bis das Gleichgewicht eingetreten ist, und dann die Lösung analysiert.

Was nun die Genauigkeit anbetrifft, die überhaupt zur Zeit bei sorgfältiger Arbeit erzielt werden kann, so sind die Meinungen darüber geteilt. Roth [3]) glaubt, daß man Gefrierpunktsdepressionen nicht genauer als auf $0{,}001^0$ reproduzieren kann, wenn man mit dem Quecksilberthermometer arbeitet, auf der anderen Seite finden sich bei Hausrath [4]), der ein Differentialverfahren mit Thermobatterie und hochempfindlichem Galvanometer benutzte, Angaben über Ausschläge von weniger als $0{,}000001^0$. Daß die einer so feinen Messung ent-

[1]) Abegg, l. c. Wildermann, l. c.
[2]) Loomis, l. c.
[3]) Z. phys. Ch. **43**, 546, 1903.
[4]) Drud. Ann. **9**, 522, 1902.

sprechende Genauigkeit tatsächlich erreicht worden sei, erscheint recht zweifelhaft, wenn man die Unregelmäßigkeit der von Hausrath an Elektrolyten gefundenen Zahlen in Betracht zieht.

Wir wollen in der folgenden Tabelle die Depressionen vergleichen, die an KCl-Lösungen von C Mol pro Liter durch verschiedene Experimentatoren gefunden wurden und großenteils durch Interpolation vergleichbar gemacht worden sind.

Tabelle 1.

C =	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Wildermann[1])	0,0352	0,0700	0,1045	0,1400	0,1745
Loomis[2])	0,0360	0,0709	0,1055	0,1408	0,1749
Raoult[3])	0,0342	0,0695	0,1040	0,1395	0,1737
Abegg[4])	0,0367	0,0710	0,1035	0,1400	0,1725
Ponsot[5])	0,033	0,067	0,101	0,134	—
Hausrath[6])	0,0345	0,0720	—	—	—
Th. W. Richards[7])	0,038	0,072	0,109	0,144	0,178
Prytz[8])	0,033	0,068	0,102	0,136	0,170
Barnes[9])	0,0345	0,0700	0,1060	0,1400	0,1752
Hebb[10])	0,0344	0,0698	0,1057	0,1395	0,1735
J. Walker u. Robertson[11])	0,0345	0,0699	0,1058	0,1398	0,1747

Lassen wir die Zahlen von Ponsot, sowie die vielleicht noch verbesserungsfähigen Resultate von Prytz und Richards weg, so betragen die größten Differenzen für jede Konzentration meist weniger als $0{,}002^0$, die Mittel M und deren „mittlere Fehler“ δ sind:

---

[1]) Z. phys. Ch. **19**, 233, 1896.
[2]) Wied. Ann. **57**, 495, 1896.
[3]) Z. phys. Ch. **27**, 617, 1898.
[4]) Z. phys. Ch. **20**, 207, 1896.
[5]) Recherches sur la Congélation (Thèse), Paris 1896 u. Ann. ch. phys. (7) **10**, 79, 1897.
[6]) l. c.
[7]) Z. phys. Ch. **44**, 563, 1903.
[8]) Drud. Ann. **7**, 882, 1902, vorläufiges Resultat.
[9]) Transact. Nov. Scot. Inst. **10**, 139, 1899.
[10]) Transact. Nov. Scot. Inst. **10**, 409, 1901.
[11]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **24** (Teil 4), 363, 1902.

Die Zahlen sind z. T. nicht in allen Verdünnungen gemessen und daher aus der Extrapolation auf die Depression 0 gewonnen worden.

Tabelle 2.

C	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
M	0,0353	0,0704	0,1050	0,1399	0,1741
δ	$\pm$0,00034	$\pm$0,00031	$\pm$0,00040	$\pm$0,00018	$\pm$0,00040

Man darf also überall die Milligrade für ziemlich sichergestellt ansehen, daraus folgt, daß die relative Genauigkeit mit der Konzentration stark zunimmt. Die ganze Rechnung ist allerdings nicht völlig korrekt, weil die Genauigkeiten der einzelnen Autoren als gleich angenommen worden sind, was sicher nicht der Wahrheit entspricht.

Wollen wir nun wissen, wie sich der Einfluß eines Fehlers der Gefriermethode auf die Dissoziationsformel äußert, so bedürfen wir der Fehlerrechnung. Das Verdünnungsgesetz lautet, wenn Δ die beobachtete Depression, C die Konzentration, E die Depressionskonstante bedeutet:

$$1) \quad \ldots\ldots\ldots k = C \cdot \frac{(i-1)^2}{2-i}$$

wo

$$2) \quad \ldots\ldots\ldots i = \frac{\Delta}{C \cdot E}.$$

Ein Fehler der Konzentration wird, ausgedrückt in relativem Maße, nach folgendem Verhältnisse wirken:

$$3) \quad \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial C}\right)_{E,\Delta} \cdot dC}{k} = -\frac{2}{(2-i)(i-1)} \cdot \frac{dC}{C} = -F_C \cdot \frac{dC}{C}.$$

Für Δ erhält man

$$4) \quad \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial \Delta}\right)_{C,E} \cdot d\Delta}{k} = \frac{3-i}{(i-1)(2-i)} \cdot \frac{d\Delta}{C \cdot E} = F_\Delta \cdot \frac{d\Delta}{C \cdot E}.$$

E kann, als konstante Größe, nur einen konstanten Fehler enthalten, der aber gerade deshalb umso schlimmer zu wirken vermag, indem er einen Gang von k bewirken muß, während dC und $d\Delta$ eventuell nur die Schwankungsbreite von k beeinflussen. Es wird:

$$5) \quad \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial E}\right)_{C,\Delta} \cdot dE}{k} = -\frac{i(3-i)}{(2-i)(i-1)} \cdot \frac{dE}{E} = -F_E \cdot \frac{dE}{E}.$$

Um die Bedeutung dieser Formeln an Zahlen kennen zu lernen, wählen wir aus der Literatur folgende Messungen für KCl [1]) und setzen E = 1,850 (wobei die Verschiedenheit des hier benutzten Arrheniusschen Konzentrationsmaßes vom Raoultschen, für welches diese Zahl gilt, nicht berücksichtigt wird).

Tabelle 3.

C	Δ	F_C	F_Δ	F_E
0,2	0,6808	— 14,8	+ 8,9	— 15,9
0,05	0,1749	— 20,0	+ 11,4	— 21,4
0,01	0,0360	— 38,0	+ 19,8	— 38,9

Da die drei mit F bezeichneten Größen direkt anzeigen, auf das Wievielfache die Messungsfehler bei der Konstantenberechnung vergrößert werden, so erkennt man, daß es sich um enorme Beträge handeln kann.

Hat man z. B. E um 0,5 % falsch angenommen, so ergibt sich k für C = 0,05 um 11 %, für C = 0,01 um ca. 19 % falsch, d. h. zwischen C = 0,05 und C = 0,01 muß sich k um ca. 8 % ändern, gewiß eine nicht unbeträchtliche Größe. Die Einflüsse von ∂C und $\partial \Delta$ sind gleichfalls sehr groß. Bei diesen beiden ∂-Zahlen wird aber in der Regel Kompensation eintreten, und es ist auch nur durch eine solche Annahme verständlich, daß überhaupt noch diskutable Resultate erhalten worden sind. Immerhin aber kann die Kompensation nur teilweise helfend eingreifen, und damit ist eine Ursache für starken Gang gegeben; außerdem wird man ein allgemeines Anwachsen der Versuchsfehler mit wachsender Verdünnung erwarten dürfen, wodurch sich die Verhältnisse noch ungünstiger gestalten.

Um einige Zahlenbeispiele zu besprechen, wählen wir zunächst folgende Tabelle für KCl nach Abegg [2]) (E = 1,850).

Tabelle 4.

C	Δ	i—1	k	C′	i′—1	k′
0,0354	0,1238	0,888	0,25	0,0350	0,911	0,33
0,0469	0,1625	0,873	0,28	0,0464	0,894	0,35
0,0583	0,2018	0,869	0,35	0,0580	0,880	0,37
0,0697	0,2384	0,850	0,34	0,0694	0,860	0,36

[1]) Loomis, Wied. **57**, 502, 1896.
[2]) Z. phys. Ch. **20**, 223, 1896.

i′ und k′ sind unter der Annahme berechnet, daß C′ richtiger ist als C. Ein zweites Beispiel geben folgende Zahlen für HCl nach Loomis[1]).

Tabelle 5.

C	Δ	i—1	k	Δ′	i′—1	k′
0,01	0,0361	0,951	0,19	0,0366	0,978	0,44
0,02	0,0719	0,942	0,31	0,0724	0,954	0,40
0,05	0,1797	0,940	0,74	0,1802	0,949	0,88
0,10	0,3546	0,919	1,04	0,3551	0,920	1,06

Nimmt man an, daß Δ′ anstatt Δ zu setzen sei, so wird i zu i′ und k zu k′.

Angesichts solcher Einflüsse darf wohl die Behauptung für zulässig gelten, daß die kryoskopische Methode zur Zeit noch nicht gestattet, Schlüsse bezüglich der Konstanz von k zu ziehen, welche Konzentrationen von weniger als etwa 0,02 bis 0,03 normal betreffen. Es müssen ja selbst reelle Abweichungen von den Grenzgesetzen — die, streng genommen, nirgends fehlen werden — ganz enorm übertrieben erscheinen.

Ganz analoge Betrachtungen führen dazu, auch für sehr schwache Elektrolyte die Berechnung von k aus Gefrierdepressionen als unzweckmäßig erscheinen zu lassen, und diese ist ja auch kaum jemals versucht worden.

Dagegen ergibt sich ohne weiteres die Notwendigkeit der Existenz eines optimalen Wertes von i, dessen Fehler auf den von k cet. par. am wenigsten influiert. Man erhält ihn sofort aus Gleichung 1) unter der Bedingung, daß

$$6) \quad \frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{\frac{\partial k}{\partial i}}{k}\right) = 0,$$

$$7) \quad 0 = -\frac{(2-i)(i-1)+(3-i)(3-2i)}{(2-i)^2(i-1)^2},$$

als

$$8) \quad i = 1{,}585.$$

Diesem Werte nahe liegt bei einigermaßen praktikabeln Konzentrationen i für Stoffe wie Dichloressigsäure, die in 0,05 normaler

[1]) Wied. **57**, 502, 1896.

Lösung zu rund 60 % dissoziiert ist. Und in der Tat fand Wildermann[1]) für diesen Stoff, sowie für die etwas schwächere o-Nitrobenzoesäure Erfüllung des Verdünnungsgesetzes durch kryoskopische Daten. Das Gleiche fand Abegg[2]) für Weinsäure.

Aus der Gleichung 8) folgt also, daß cet. par. die Gefrierdepression am besten nur für Dissoziationsgrade zwischen etwa 0,4 und 0,7 angewendet wird.

3. Dampfdruckdepression.

Die direkte Messung des Dampfdruckes verdünnter Lösungen hat, besonders durch Dieterici[3]) und Smits[4]), eine erhebliche Steigerung ihrer Genauigkeit erfahren, trotzdem kann sie auch heute mit der kryoskopischen Methode nicht konkurrieren. Abgesehen davon, daß gerade die beiden erwähnten Autoren absichtlich 0° zur Versuchstemperatur wählten, und daher recht kleine Absolutbeträge der Druckdepressionen zu bestimmen waren, liegen die Zahlenverhältnisse für die wässerigen Lösungen folgendermaßen[5]).

Der Dampfdruck des reinen Wassers bei 0° beträgt $p = 4{,}62$ mm Hg[3]), eine Lösung von 1 Mol in 1000 g H_2O zeigt die absolute Depression von 0,0832 mm Hg, mithin die relative 1,8 %. Nun glaubt Smits, daß seine Messungen auf $\pm$ 0,00025 mm Hg genau sind, dies würde für die erwähnte Lösung eine Unsicherheit von $\frac{0{,}00025}{0{,}0832} = 3\,\%$ der Depression mithin des osmotischen Totaleffektes bedeuten, und wenn man in Betracht zieht, wie empfindlich die Gleichgewichtskonstanten starker Elektrolyte gegen solche Fehler sind (vergl. S. 7), und beachtet, daß es sich bei diesem Beispiel um eine sehr hohe Konzentration handelt, bei geringeren also noch viel größere Fehler zu erwarten sind, so wird man auf die Messungen der Dampfdruckdepression für die Prüfung des Verdünnungsgesetzes keine großen Hoffnungen setzen

---

[1]) Es scheint, daß Wildermann mit Rücksicht auf Ueberlegungen dieser Art gerade diese Stoffe gewählt hat. Uebrigens reichen seine Konzentrationen nicht über 0,03 normal aufwärts.

[2]) Z. phys. Ch. **20**, 207, 1896. Auch Loomis (Wied. Ann. **60**, 523, 1897) hat diesen Stoff untersucht.

[3]) Wied. Ann. **50**, 47, 1893; **62**, 616, 1897.

[4]) Z. phys. Ch. **39**, 385, 1901.

[5]) Vergl. hierüber die Diskussion zwischen Dieterici loc. cit. u. **52**, 263, 1894; Abegg, Wied. Ann. **64**, 486, 1898; Arrhenius, Wied. Ann. **51**, 493, 1894.

dürfen, es sei denn, daß man sich endlich entschlöße, zu höheren Temperaturen, etwa 25 °, überzugehen. Vielleicht wird man auch das alte neuerdings verbesserte Durchleitungsverfahren [1]) anwenden, möglicherweise auch dasjenige Verfahren für stark verdünnte Lösungen brauchbar machen können, das neuerdings von Barger [2]) ausgearbeitet und benutzt wurde, und das in der mikroskopischen Beobachtung eines Flüssigkeitstropfens besteht, der sich in einer Kapillaren befindet und wächst, wenn der Nachbartropfen einen größeren Dampfdruck hat.

4. Ebullioskopie.

Die Genauigkeit, mit welcher man Siedeerhöhungen messen kann, vermochte bis jetzt schon aus dem Grunde mit derjenigen nicht zu konkurrieren, welche die kryometrische Methode erreicht hat, weil die höhere Temperatur in einer erheblichen Verkleinerung der Konstanten des Lösungsmittels zur Geltung kommt. Was speziell das Wasser betrifft, so erreicht die Gefrierkonstante 1,85 mehr als den dreifachen Betrag der Siedekonstanten 0,578 [3]). Für die Feststellung von Dissoziationsgleichgewichten in Wasser kann die Siedemethode auch darum zur Zeit nur geringe Bedeutung beanspruchen, weil man gegenwärtig noch viel zu sehr mit den bei niederen Temperaturen obwaltenden Relationen beschäftigt ist, als daß man von einer bei 100 ° aufgenommenen Zahlenserie wesentliche Aufklärung erhoffen dürfte.

5. Partialdruck und Verteilungsverhältnis.

Die weitaus größte Genauigkeit würde man von der Messung des Partialdrucks des gelösten Stoffes erwarten dürfen, wenn nicht die größte Zahl der Stoffe, deren Verhalten in wässeriger Lösung mit Bezug auf eine Gleichgewichtserscheinung in erster Linie interessiert, wie z. B. Elektrolyte, vermöge der eminenten Kleinheit ihrer Dampfdrucke sich der Messung überhaupt entzöge [4]).

---

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch p. 308.

[2]) Proc. Chem. Soc. **19**, 121, 1903; **20**, 8, 1904; Journ. Chem. Soc. **85**, 286, 1904; Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1754, 1904.

[3]) Man vergleiche hierzu die mit besonderer Vorsicht ausgeführten Versuche von Smits, Z. phys. Ch. **39**, 404, 1902, die eine gute Illustration für die derzeitige Unbrauchbarkeit der Methode für Präzisionsuntersuchungen an mäßig und hoch verdünnten Wasserlösungen bieten.

[4]) In anderen Fällen liegt die Frage wesentlich günstiger und passende Objekte sind längst bekannt und z. T. auch untersucht, z. B. Phosphorpentachlorid, Stickstoffperoxyd.

Seit indessen Nernst den Henryschen Satz auf flüssige Zweiphasensysteme ausgedehnt hat, ist man in der Lage, dies Verteilungsprinzip auch auf nicht flüchtige Stoffe anzuwenden. Allerdings hat man sich seiner bisher meist zu dem Zwecke bedient, aus dem bekannten Gleichgewichtsverhältnisse der Wasserphase auf das Gleichgewicht im anderen Lösungsmittel zu schließen, wie dies zuerst von Nernst selbst geschehen ist. Es steht aber der Umkehrung dieses Verfahrens natürlich nichts entgegen, und neuerdings ist von dieser auch Gebrauch gemacht worden, als es sich um die Feststellung der Dissoziationskonstanten eines starken Elektrolyten (Pikrinsäure) handelte [1]). Immerhin muß man sich auch hierbei ziemlich viel Beschränkung gefallen lassen, weil die meisten starken Elektrolyte in mit Wasser hinreichend wenig mischbaren Medien nach Eintritt des Verteilungsgleichgewichts nur in geringen Mengen enthalten sind. Außerdem bedeutet es aber eine erhebliche Verringerung der Genauigkeit, wenn man außer dem Dissoziationsgleichgewicht noch ein anderes in der zweiten Phase auftretendes berücksichtigen muß, wie z. B. bei der Verteilung der Trichloressigsäure zwischen Wasser und Benzol [2]).

Was die Genauigkeit der Methode angeht, so zeigt sie sich der aller anderen in solchen Fällen weit überlegen, wo, wie bei der Pikrinsäure (s. o.), die letztgenannte Komplikation wegfällt, und wo, was sehr wichtig ist, gerade diejenige Gleichgewichtskomponente allein zur Verteilung kommt, die im Wasser den kleinsten Teil der Gesamtkonzentration ausmacht, also hier der undissoziierte Teil.

Denn da es sich lediglich um die Ermittlung von Konzentrationen handelt, so wird eine Fehlergrenze der Messung von $\pm 1\,\%$ nur in sehr seltenen Fällen überschritten werden. Die Größe des Einflusses des Fehlers auf die Gleichgewichtskonstante erhalten wir aus der nachfolgenden Ueberlegung.

Die Formel, welche für die direkte Bestimmung des undissoziierten Teiles gilt und bereits benutzt worden ist [3]), hat die Gestalt 10), wenn C und C′ zwei Konzentrationen im Wasser, z und z′ die beiden mit diesen im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen im zweiten

---

[1]) Z. phys. Ch. **46**, 827, 1903; vergl. auch Dawson, Journ. Ch. Soc. **79**, 238, 1901 u. **81**, 524, 1902, über das Gleichgewicht $J' + J_2 = J_3'$; ferner ebenda **81**, 512 u. 521, 1902 u. Jakowkin, Z. phys. Ch. **29**, 613, 1899, über die Reaktion $Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl$. Hantzsch u. Vagt, Z. phys. Ch. **38**, 705, 1901.

[2]) Z. phys. Ch. **49**, 563, 1904.

[3]) Z. phys. Ch. **46**, 827, 1903.

Medium, in dem der gelöste Stoff sich normal verhalte, c_1 und c_1' die beiden undissoziierten Teile bedeuten, und wenn

9) . . . . . $\frac{z}{z'} = a$.

10) . . . . . $c_1 = \frac{C \cdot \sqrt{a} - C'a}{\sqrt{a} - 1}$.

Daraus folgt

11) . . . . . $\frac{dc_1}{c_1} = \frac{1}{C\sqrt{a} - C'a} \times$

$$\left\{ \pm dC \cdot \sqrt{a} \mp a \cdot dC' \pm \frac{2C'\sqrt{a} - C - C'a}{2\sqrt{a}(\sqrt{a} - 1)} \cdot \frac{1}{z} \cdot (dz \pm a \cdot dz') \right\}.$$

Da bei starken Elektrolyten c_1 nahezu proportional mit k geht, so können wir uns mit dieser Formel begnügen. Um eine Schätzung des Einflusses zu erhalten, setzen wir der Einfachheit wegen alle Fehler gleich groß, z. B. als + 0,5 % an. Dann fällt der letzte Term der Klammer ganz fort und es wird

$$\frac{dc_1}{c_1} = \frac{+ C\sqrt{a} - aC^1}{C\sqrt{a} - aC^1} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0{,}5\ \%,$$

das heißt, daß in dem günstigen, aber keineswegs unwahrscheinlichen Falle der Kompensation die Messungsfehler im Werte von c_1 resp. k nicht verstärkt auftreten.

Allerdings werden bei hohen Verdünnungen die Analysenfehler verhältnismäßig stark ins Gewicht fallen, so daß die Kompensation weniger vollkommen wird, indessen erkennt man, daß die Unsicherheit in einem Gebiete, wo die Gefriermethode schon mit allergrößter Sorgfalt gehandhabt werden muß, noch nicht viel zu bedeuten hat.

6. Elektromotorische Kraft.

Die Ermittlung von Ionenkonzentrationen mit Hilfe der Nernstschen Formel ist zwar nicht selten vorgenommen worden, sowohl in älterer Zeit, wie auch neuerdings, aber man hat sich meistens mit Feststellung der Größenordnung begnügt und wegen der Unempfindlichkeit des Fundamentaltheorems begnügen müssen, so daß Ionengleichgewichtskonstanten, sofern man sie überhaupt berechnete, meist

mit erheblichen Unsicherheiten behaftet waren[1]). Um die Verfeinerung der Methode zum Zwecke der Berechnung von Dissoziationskonstanten starker Elektrolyte hat sich nun neuerdings Jahn[2]) bemüht, und es ist ihm, wie es scheint, gelungen, seine Elektroden auf einige Zehntel Millivolt reproduzierbar zu machen; die größere Genauigkeit, die seinen Resultaten anfangs innezuwohnen schien, wies Arrhenius[3]) als illusorisch nach, und Jahn stimmte diesem Beweise zu. Wenn man aber überhaupt nur Potentialdifferenzen von einigen Centivolt mißt, so müssen einige Zehntel Millivolt schon von merklichem Einflusse sein, wie die Fehlerrechnung zeigt.

Die Nernstsche Formel für Konzentrationsketten lautet:

$$\pi = A \,.\, \log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2},$$

also wird

$$d\pi = A \,.\, d \log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2}$$

$$\frac{d\pi}{\pi} = \frac{d \log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2}}{\log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2}} = d \left(\ln \log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2} \right) = d \left(2{,}303 \,.\, \log \log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2} \right).$$

Jahn gibt nun für eine Kombination zweier KCl-Lösungen bei 18°:

$$c_1 = 0{,}03347 \qquad c_2 = 0{,}003347 \qquad \pi = 0{,}0540,$$

es folgt daraus

$$\log \frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2} = \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \,.\, 10$$

und, da $A = 0{,}0577$,

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \,.\, 10 = \frac{0{,}0540}{0{,}0577} = 0{,}937 \qquad \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0{,}865.$$

Nehmen wir nun den Fehler von π zu $- 0{,}5\,\%$, d. h. $\pi = 0{,}0543$ an, so wird

$$\frac{d\pi}{\pi} = + 0{,}005 \,\pi,$$

---

[1]) Vergl. z. B. Bodlaender u. Fittig, Z. phys. Ch. **39**, 597, 1902; Bodlaender u. Storbeck, Z. anorg. Ch. **31**, 1 u. 458, 1902. H. v. Euler, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1704, 1904; **36**, 3400, 1903.

[2]) Z. phys. Ch. **33**, 545, 1900; vergl. auch Sackur, Z. phys. Ch. **38**, 129, 1901.

[3]) Z. phys. Ch. **36**, 37, 1901.

und daraus folgt schließlich $\gamma_1 : \gamma_2 = 0{,}875$; wenn γ_2 praktisch gleich 1 ist, so ergeben sich für γ_1 0,867 resp. 0,883, für $1 - \gamma$, 0,135 resp. 0,125.

In einem anderen Falle wurde gefunden

$$c_1 = 0{,}00835, \qquad c_2 = 0{,}003347, \qquad \pi = 0{,}0218.$$

Dies gibt

$$\frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2} = 2{,}387 \qquad \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0{,}956\,,$$

wäre also $\gamma_2 = 1{,}000$, so folgte $\gamma_1 = 0{,}956$.

Wenn dagegen $\pi = 0{,}0216$ gefunden worden wäre, so hätte man

$$\frac{c_1 \gamma_1}{c_2 \gamma_2} = 2{,}365 \qquad \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0{,}949\,,$$

also $\gamma_1 = 0{,}953$, wenn $\gamma_2 = 1{,}000$. Man hätte also einmal $1 - \gamma_1 = 0{,}044$, das andere Mal $1 - \gamma_1 = 0{,}051$, d. h. 15 % Unterschied in der Dissoziationskonstanten.

Bei der Rechnung ist außerdem die Unsicherheit der Ionenbeweglichkeit, weil für KCl von besonders kleinem Einflusse, gar nicht berücksichtigt worden. Dagegen bringt dieser Umstand eine bedeutende Erweiterung der Fehlergrenze mit sich, wenn die beiden Ionenbeweglichkeiten nicht, wie z. B. bei KCl, fast gleich sind. Denn es herrscht zur Zeit noch eine derartige Ungewißheit über die Beweglichkeiten der Ionen, insbesondere des Wasserstoffions, daß man bei Berechnungen, in denen diese Größen auftreten, ganz besondere Vorsicht beachten muß, wie des Näheren bei Besprechung der Leitfähigkeitsmethode dargetan werden soll. Eine möglichst sorgfältige Neubestimmung dieser Fundamentalkonstanten der Dissoziationstheorie gehört daher gegenwärtig zu den wichtigsten Aufgaben des Gebietes, da die genaueste bisher vorliegende Untersuchung zu ganz unerwarteten Resultaten geführt hat [1]).

7. Elektrische Leitfähigkeit.

Die Genauigkeit, welche zur Zeit von den Resultaten der Fundamentalmethode der Dissoziationstheorie erwartet werden kann, scheint nicht immer richtig beurteilt zu werden. Man begegnet in der Literatur gelegentlich Angaben, welche auf 0,1 ‰ gehen, ohne daß von besonderen Vorsichtsmaßregeln die Rede ist. Abgesehen davon, daß einer solchen Genauigkeit eine Definition der Konzentration von gleicher

[1]) Noyes u. Sammet, Z. phys. Ch. **43**, 49, 1903.

Größe entsprechen müßte, eine Bestimmung der Konzentration auf 1 ‰ aber jedenfalls sehr oft über das Maß des im Durchschnitt erreichten hinausgeht, genügt ein Hinweis auf die in den letzten Veröffentlichungen Kohlrauschs[1]) enthaltenen Ueberlegungen, um Angaben der oben zitierten Art als unhaltbar zu qualifizieren.

Diese Abhandlungen zeigen, daß bei ganz besonderer Sorgfalt die Leitfähigkeit auf weniger als 1 ‰ reproduzierbar gemacht werden kann, daß aber eine Konzentration von ca. 0,001 Normalität die äußerste Grenze bedeutet, bis zu welcher dies möglich ist. Zieht man noch in Betracht, was oben über die Konzentration gesagt wurde, sowie ferner die häufige Anwendung des Ostwaldschen Verdünnungsverfahrens mit zwei Pipetten, so wird man nicht zu streng verfahren, wenn man den meisten bisher gemachten Leitfähigkeitsmessungen, besonders auch den an starken Elektrolyten ausgeführten, eine Genauigkeit von weniger als 2 ‰ Schwankungsbreite nicht zugesteht. Dieser Wert ist wohl noch zu niedrig gegriffen.

Man könnte, wie die spätere Rechnung zeigen wird, mit einer solchen Genauigkeit recht zufrieden sein, wenn nicht die Frage der starken Elektrolyte wäre. Gerade bei diesen aber hat man gelegentlich Schlüsse gezogen, die, um berechtigt zu sein, eine erheblich größere Genauigkeit verlangen.

Es tritt nun aber ein Umstand hinzu, der die Berechnung selbst sehr genauer Leitfähigkeitsmessungen stören und in gewissen Fällen zu ganz unbrauchbaren Ergebnissen führen kann. Dies ist die Unsicherheit, welche noch heute bezüglich des Leitfähigkeitsgrenzwertes herrscht.

Man pflegt diese Größe aus Ueberführungszahlen abzuleiten, indem man diese mit Leitfähigkeiten kombiniert und so zu Ionenbeweglichkeiten gelangt. Dies ist bis jetzt die genaueste Methode. Da nun zwischen Beweglichkeit u und Ueberführungszahl n eines Ions eines Salzes von der Endleitfähigkeit λ_∞ die Beziehung besteht

$$u = n \cdot \lambda_\infty,$$

so bedarf man einer Annahme über λ_∞, und dieser Wert wird arithmetisch oder graphisch extrapoliert. Die Extrapolation ist im allgemeinen bei starken binären Salzen mit einer Unsicherheit von einigen Promille behaftet, nach den letzten Messungen von Kohlrausch und

[1]) Kohlrausch u. Maltby, v. Steinwehr u. Grüneisen, Ber. Berl. Akad. 1899, 20. Juli; 1902, 29. Mai; 1904, 28. Juli; ferner 1899, 27. Juli; 1900, 8. November; 1901, 31. Oktober; 1902, 29. Mai.

Maltby u. a. vielleicht nur 1 ‰. Will man nun λ_∞ für solche Stoffe bestimmen, welche ohne Gefahr für die Messungsgenauigkeit dem Zustande praktisch vollkommener Dissoziation nicht genügend angenähert werden können, so bedient man sich der Formel im umgekehrten Sinne, indem man u und n als bekannt annimmt. So kann man z. B. bei manchen Säuren verfahren.

Die zuverlässigsten der bis jetzt gemessenen Ueberführungszahlen von Salzen betreffen KCl. Für diesen Stoff fanden

Steele und Denison[1]) . . .	0,5044
Bogdan[2])	0,5032

Als Ueberführungszahlen des Anions λ_∞ kann man für 18° nach Kohlrausch und Maltby 129,9 annehmen. Dann wird die Beweglichkeit des Cl′ Ions

$$v = 0{,}5038 \,.\, 129{,}9 = 65{,}4.$$

Andere Beweglichkeiten kann man hieraus ableiten, wenn man die Ueberführungszahlen kennt. So maß Bogdan[2]) bei 18° an HCl $n = 0{,}826$ für das Kation H; und daraus erhält man mit dem zitierten Wert für Cl

$$n = \frac{u}{u + v} = 0{,}826,$$

$$v = 65{,}4 \qquad u = 310.$$

Nun beträgt vermutlich die Unsicherheit der Beweglichkeit des K-Ions ein wenig mehr als 0,2 auf 65, aber schon diese Größe ergibt für HCl entweder

$$\lambda_\infty = 65{,}4 + 310 = 375{,}4$$

oder

$$\lambda_\infty = 65{,}6 + 312 = 377{,}6,$$

und wenn man bedenkt, wie stark HCl dissoziiert ist, so erkennt man schon ohne Anwendung der weiter unten durchgeführten Rechnung, welche großen Fehler für diesen Stoff und noch mehr für andere starke Säuren noch möglich sind. Salze wie KCl werden von diesen Unsicherheiten in etwas geringerem Maße betroffen, auch liegen für diese weit genauere Leitfähigkeitsdaten vor als für Säuren, die Kohlrausch und seine Mitarbeiter nicht untersucht haben, und die auch sonst noch nicht mit der gleichen Präzision bearbeitet worden sind.

[1]) Z. phys. Ch. **40**, 753, 1902.
[2]) Z. phys. Ch. **37**, 684, 1901.

Noch größer wird die Unsicherheit bezüglich der Säuren, wenn man die eigentümlichen Ergebnisse der sehr sorgfältig durchgeführten Untersuchung von Noyes und Sammet[1]) in Betracht zieht. Nach diesen Autoren beträgt die Ueberführungszahl des H in der HCl bei t° für 1/60 Normalität

t	n_H
10°	841,4
20°	832,6
30°	822,7

$v_{Cl'}$ kann für 20° nach dem Früheren mit Kohlrauschs[2]) Temperaturkoeffizienten als 68,2 berechnet werden. Dann wird für 20° $u_{H'} = 339{,}5$, resp. 329,1 für 18°, mithin für 18° $\lambda_\infty = 329{,}1 + 65{,}4 = 394{,}5$. Dieser Wert kann keinesfalls mit den gemessenen Leitfähigkeiten für endliche Konzentrationen stimmen, wie ein Blick auf die Tabelle dieser Zahlen z. B. bei Kohlrausch und Holborn[3]) sofort lehrt, und ist er richtig, so müssen die Leitfähigkeiten hochverdünnter HCl-Lösungen zu klein gefunden worden sein[4]).

Für alle Säuren und auch für manche Salze liegen die Verhältnisse so wie sie hier speziell für HCl geschildert wurden. Wie sich der Einfluß dieser Unsicherheiten auf die Dissoziationsberechnung äußert, werden wir sofort sehen.

Wir wollen den Einfluß eines Konzentrationsfehlers dC nicht erneut diskutieren, denn wie die Dissoziationsformel sofort erkennen läßt, kommt der relative Fehler der Konzentration C dem der Konstanten k gleich. Es bleibt mithin der Fehler der elektrischen Messung, der sich wegen der Gestalt der Gleichung $\lambda = \gamma \cdot \lambda_\infty$ als von derselben Größe ergibt, wenn λ um $\frac{d\lambda}{\lambda}$ falsch gefunden, oder λ_∞ um $\frac{d\lambda_\infty}{\lambda_\infty}$ falsch angenommen wird. Wir setzen darum gleich (vgl. S. 7),

$$12) \quad \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial \gamma}\right)_c \cdot d\gamma}{k} = \frac{2-\gamma}{\gamma(1-\gamma)} \cdot d\gamma = F_\gamma \cdot \frac{d\gamma}{\gamma}.$$

[1]) Z. phys. Ch. **43**, 49, 1903.

[2]) loc. cit.

[3]) Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

[4]) Dies könnte verschiedene plausible Gründe haben. Z. B. pflegt man häufig die Leitfähigkeit des benutzten Wassers ganz abzuziehen, da diese jedenfalls meist von Kohlensäure herrührt, so wird die Korrektur bei Säuren praktisch besser zu vernachlässigen oder am besten je nach der Konzentration nur zum Teile angebracht werden.

und benutzen als Beispiel drei Zahlen für KCl bei 18° nach Kohlrausch und Maltby mit $\lambda_\infty = 129{,}9$

a) $C = 0{,}05 \quad \lambda = 115{,}8 \quad \gamma = 0{,}981$
$F_\gamma = +\,10{,}2$

b) $C = 0{,}01 \quad \lambda = 122{,}4 \quad \gamma = 0{,}943$
$F_\gamma = +\,18{,}5$

c) $C = 0{,}002 \quad \lambda = 126{,}3 \quad \gamma = 0{,}974$
$F_\gamma = +\,39{,}5.$

[Wenn in Gleichung 12) für γ i eingeführt wird, so ergeben sich dieselben Faktoren, da nun i nahe gleich 2γ ist, so muß der gleiche Fehler von i doppelt so stark auf k wirken als der von γ [1]).]

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß $d\lambda$ mit der Verdünnung veränderlich ist, dann muß die Formel 12) zerlegt werden und es können dann an k unter Umständen bei hohen Verdünnungen Minima oder Maxima beobachtet werden.

Kohlrausch und Maltby finden für KCl bei 18°

Tabelle 6.

C	λ	γ	k	λ'	γ'	k'
0,03	118,3	0,912	0,28	118,5	0,914	0,29
0,02	119,9	0,924	0,22	120,4	0,927	0,24
0,01	122,5	0,945	0,16	123,2	0,950	0,18
0,005	124,4	0,960	0,12	125,2	0,964	0,13
0,002	126,3	0,975	0,08	127,5	0,981	0,10
0,001	127,3	0,981	0,05	128,6	0,990	0,10

γ, mit $\lambda_\infty = 129{,}9$ berechnet, führt zu k. Nehmen wir an, $\lambda_\infty = 129{,}9$ sei richtig, für λ dagegen müsse λ' gesetzt werden, so ergeben sich γ' und k'. Hier verschwindet also der Gang nicht oder erst in sehr hoher Verdünnung.

Für HCl entnehmen wir den Tabellen von Kohlrausch und Holborn die Zahlen der Tabelle 7. Es tritt hier die Unsicherheit von λ_∞ besonders stark auf. Denn wenn die Beweglichkeit von Cl' zu $v_{Cl} = 65{,}4$ angenommen wird, so folgt mit Kohlrausch $\lambda_\infty = 65{,}4 + 318 = 383$, nach Noyes und Sammet dagegen $\lambda_\infty = 65{,}4 + 330$

[1]) Vergl. Z. phys. Ch. **46**, 829, 1903.

$= 395$, während Ostwald und Luther[1]) $\lambda_\infty = 314 + 65{,}4 = 379$ setzten.

Hier ist für γ $\lambda_\infty = 383$, für γ' $\lambda_\infty = 377{,}5$ benutzt.

Tabelle 7.

C	λ	γ	k	γ'	k'
0,05	360	0,940	0,73	0,955	1,0
0,03	364	0,951	0,56	0,965	0,8
0,02	367	0,959	0,45	0,972	0,7
0,01	370	0,966	0,27	0,980	0,5
0,005	373	0,975	0,19	0,990	0,5
0,002	376	0,981	0,10	0,996	0,5
0,001	377	0,985	0,06	0,998	0,5

Wenn man annimmt, daß γ' richtiger sei als γ, so geht k in k' über. Die Unterschiede zwischen γ und γ' lassen sich, wie gezeigt, durch die gegenwärtige experimentelle Unsicherheit recht wohl begründen, und man muß auch beachten, daß für konzentrierte Lösungen wahrscheinlich in der Hauptsache nur der Fehler von λ_∞, für verdünnte aber auch, und zwar mit wachsender Verdünnung immer stärker, der Fehler von λ maßgebend ist.

Abschnitt II.

Vergleichung der Methoden.

Um nun zu erkennen, wie weit sich die Uebereinstimmung der verschiedenen Methoden erstreckt, wählen wir einige Beispiele aus der Literatur, beschränken uns aber wieder auf die wichtigsten Methoden.

1. Leitfähigkeit und Gefrierdepression.

Wir bezeichnen mit C die Konzentration in Mol/Liter, mit i den van t'Hoffschen Faktor, berechnet mit der Depressionskonstanten 1,850, mit γ die nach Kohlrausch und Maltby oder anderen für 18° geltenden Leitfähigkeitsdissoziationsgrade. φ bezeichne den Bruch $\frac{i - (1 + \gamma)}{i}$.

[1]) Hand- und Hilfsbuch.

Tabelle 8.
KCl.
Gefrierdepression nach Abegg. $\lambda\infty = 129{,}9$. $n_{Cl} = 0{,}5038$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,00972	1,966	1,943	+ 1,1 %
2	0,0118	1,975	1,941	+ 1,6 „
3	0,0145	1,966	1,936	+ 1,4 „
4	0,0193	1,902	1,925	− 1,3 „
5	0,0237	1,899	1,918	− 1,1 „
6	0,0240	1,896	1,917	− 1,2 „
7	0,0286	1,857	1,913	− 3,1 „
8	0,0354	1,899	1,905	− 0,3 „
9	0,0469	1,886	1,897	− 0,6 „
10	0,0583	1,870	1,887	− 0,9 „
11	0,0697	1,851	1,880	− 1,7 „

Tabelle 9.
KCl.
Gefrierdepression nach Loomis.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01	1,946	1,943	+ 0,2 %
2	0,02	1,915	1,923	− 0,4 „
3	0,03	1,900	1,911	− 0,6 „
4	0,035	1,909	1,907	+ 0,1 „
5	0,05	1,890	1,891	0 „
6	0,10	1,862	1,864	− 0,1 „

Tabelle 10.
NaCl.
Gefrierdepression nach Hausrath. $\lambda\infty = 108{,}9$. $n_{Na} = 0{,}396$ [1]).

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,00745	1,960	1,980	− 1,0 %
2	0,00879	1,953	1,979	− 1,3 „
3	0,00913	1,962	1,978	− 0,8 „
4	0,01223	1,953	1,976	− 1,2 „
5	0,01855	1,940	1,970	− 1,6 „
6	0,02498	1,927	1,960	− 1,7 „

[1]) Bogdan, Z. phys. Ch. **37**, 681, 1901.

Tabelle 11.

NaCl.

Gefrierdepression nach Abegg.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01180	1,995	1,934	+ 3,3 %
2	0,01410	1,978	1,928	+ 2,5 „
3	0,0221	1,914	1,914	0 „
4	0,0439	1,927	1,885	+ 2,2 „
5	0,0653	1,915	1,866	+ 2,5 „
6	0,0871	1,893	1,857	+ 2,2 „
7	0,1083	1,869	1,839	+ 1,6 „

Tabelle 12.

NH_4Cl.

Gefrierdepression nach Loomis, Leitfähigkeit nach Kohlrausch und Holborn.
$\lambda\infty = 129{,}1$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01	1,921	1,942	— 1,1 %
2	0,02	1,902	1,919	— 0,9 „
3	0,035	1,892	1,915	— 1,2 „
4	0,05	1,882	1,899	— 0,9 „
5	0,10	1,855	1,864	— 0,5 „

Tabelle 13.

HCl.

Gefrierdepression nach Hausrath. Leitfähigkeit nach Kohlrausch und Holborn.
$\lambda\infty = 380$. $n_{Cl} = 0{,}172$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,00305	1,987	1,986	0 %
2	0,00391	1,970	1,985	— 0,8 „
3	0,00695	1,980	1,976	+ 0,2 „
4	0,00850	1,987	1,974	+ 0,7 „
5	0,01350	1,966	1,971	— 0.3 „
6	0,01703	1,918	1,968	— 2,6 „

Tabelle 14.

HCl.

Gefrierdepression nach Loomis.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01	1,950	1,974	— 1,2 %
2	0,02	1,940	1,965	— 1,3 „
3	0,05	1,942	1,948	— 0,3 „
4	0,10	1,917	1,924	— 0,5 „

Tabelle 15.

KBr.

Gefrierdepression extrapoliert nach W. Biltz[1]). $\lambda\infty = 132{,}3$ nach Kohlrausch und v. Steinwehr. $n_k = 0{,}496$[2]), daraus $\lambda\infty = \frac{64{,}5}{0{,}496} = 130$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01	1,99	1,941	+ 2,5 %
2	0,02	1,97	1,920	+ 2,5 „
3	0,03	1,96	1,911	+ 2,6 „
4	0,04	1,95	1,905	+ 2,3 „
5	0,05	1,94	1,890	+ 2,6 „

Tabelle 16.

KNO_3.

Gefrierdepression nach Loomis. $\lambda\infty = 126{,}5$.

N.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,02	1,900	1,910	— 0,5 %
2	0,025	1,868	1,889	— 1,1 „
3	0,05	1,844	1,868	— 1,3 „
4	0,10	1,790	1,828	— 2,1 „

[1]) Z. phys. Ch. **40**, 185, 1902.

[2]) Bogdan, Z. phys. Ch. **37**, 688, 1901.

Tabelle 17.

$NaNO_3$.

Gefrierdepression nach Loomis. $\lambda\infty = 105{,}3$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01	1,920	1,929	— 0,5 %
2	0,02	1,862	1,907	— 2,9 „
3	0,025	1,872	1,884	— 0,6 „
4	0,05	1,862	1,865	— 0,2 „
5	0,10	1,852	1,827	— 1,3 „

Tabelle 18.

NH_4NO_3.

Gefrierdepression nach Loomis. Leitfähigkeit bei 25° nach Jones und Douglas[1]). $\lambda\infty = 137{,}8$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,01	1,935	1,920	+ 0,8 %
2	0,02	1,910	1,904	+ 0,3 „
3	0,025	1,884	1,896	— 0,4 „
4	0,05	1,878	1,868	+ 0,4 „
5	0,10	1,850	1,831	+ 1,0 „

Tabelle 19.

$RbNO_3$.

Gefrierdepression und Leitfähigkeit bei 25° nach W. Biltz.

$\lambda\infty = 145$.

Nr.	C	i	$1+\gamma$	φ
1	0,0392	1,938	1,888	+ 2,6 %
2	0,1155	1,791	1,812	— 1,2 „
3	0,1927	1,727	1,764	— 2,1 „
4	0,1804	1,618	1,706	— 5,4 „

[1]) Amer. Chem. Journ. **26**, 428, 1901.

Tabelle 20.

$CsNO_3$.

Wie bei $RbNO_3$. $\lambda\infty = 147$.

Nr.	C	i	$1 + \gamma$	φ
1	0,00766	1,976	1,954	+ 1,1 %
2	0,01938	1,949	1,923	+ 1,4 „
3	0,0464	1,908	1,875	+ 1,7 „
4	0,0983	1,810	1,831	— 1,2 „
5	0,1410	1,746	1,803	— 2,3 „
6	0,2077	1,704	1,775	— 4,2 „

Tabelle 21.

$^1/_2\,K_2SO_4$.

Gefrierdepression nach Abegg. Leitfähigkeit bei 18° nach Kohlrausch und Grüneisen[1]). $n_{^1/_2SO_4''} = 0{,}502$. [Noyes[2]) fand 0,504 für C = 0,04]. $u_{K'} = 64{,}5$. $\lambda\infty = 129{,}5$[3]).

Nr.	C	i	$1 + 2\gamma$	φ
1	0,00653	2,904	2,836	+ 2,3 %
2	0,00867	2,834	2,816	+ 0,6 „
3	0,0108	2,815	2,782	+ 1,2 „
4	0,0129	2,795	2,766	+ 1,0 „
5	0,01495	2,790	2,750	+ 1,4 „

Tabelle 22.

$^1/_2\,Ba(NO_3)_2$.

Gefrierdepression nach Hausrath. Leitfähigkeit bei 18° nach Kohlrausch und Grüneisen. $n_{NO_3'} = 0{,}544$ [Noyes[2])]. $v_{NO_3'} = 61{,}9$. $\lambda\infty = 113{,}8$[3]).

Nr	C	i	$1 + 2\gamma$	φ
1	0,00365	2,903	2,890	+ 0,4 %
2	0,00414	2,893	2,877	+ 0,6 „
3	0,00542	2,886	2,842	+ 1,5 „
4	0,00855	2,865	2,800	+ 2,3 „

[1]) Berl. Ak. Ber. **40**, 28. Juli 1904.

[2]) Z. phys. Ch. **36**, 63, 1901.

[3]) Berechnet aus n und $u_{K'} = 64{,}5$, resp. n und $v_{NO_3'} = 61{,}9$. Kohlrausch und Grüneisen nehmen 133,5 resp. 117,8 an.

Tabelle 23.

HNO_3.

Gefrierdepression nach Loomis. Leitfähigkeit bei 18° nach Kohlrausch und Holborn. $\lambda\infty = 312 + 65{,}5 = 378$ (I). $\lambda\infty = 318 + 65{,}5 = 383$ (II).

Nr.	C	i	$1 + \gamma_I$	$1 + \gamma_{II}$
1	0,01	1,890	1,980	1,966
2	0,02	1,903	1,970	1,957
3	0,03	1,907	1,964	1,950
4	0,05	1,896	1,952	1,940
5	0,10	1,890	1,929	1,916

Tabelle 24.

$CHCl_2COOH$.

Gefrierdepression nach Wildermann[1]). Leitfähigkeit bei 18° nach Drucker[2]). $\lambda\infty = 345$.

Nr.	C	i	$1 + \gamma$	φ	$\frac{(i-1)^2}{2-i} \cdot C$	$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} \cdot C$
1	0,00518	1,903	1,916	— 0,7 %	0,0436	0,0515
2	0,01033	1,845	1,856	— 0,6 „	0,0476	0,0525
3	0,01545	1,765	1,815	— 2,8 „	0,0382	0,0553
4	0,02048	1,707	1,779	— 4,2 „	0,0350	0,0563
5	0,02778	1,680	1,737	— 3,4 „	0,0403	0,0678

Wie schon aus den Unterschieden der i-Werte verschiedener Experimentatoren hervorgeht, darf es für wahrscheinlich gelten, daß die Zahlen unter φ größtenteils nur die Versuchsfehler anzeigen. Man kann deshalb darauf verzichten, die Korrekturen anzubringen, welche für strengere Berechnungen in Betracht kommen. Für die Gefrierdepression handelt es sich um die in einem Teil der Tabellen gemachte Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen den Konzentrationsrechnungen nach Arrhenius und nach Raoult, für die Leitfähigkeit um die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Fluidität; die Berücksichtigung beider Faktoren kann das Bild nicht wesentlich ändern, und der von Arrhenius aufgedeckte und immer wieder als gewichtiges Argument benutzte Parallelismus beider Methoden findet

[1]) Z. phys. Ch. **19**, 233, 1896.
[2]) Z. phys. Ch. **49**, 563, 1904.

in den Tabellen eine schlagende Bestätigung [1]), er hat mithin bis jetzt der fortschreitenden Verfeinerung der Meßtechnik standgehalten.

Auf einen Punkt sei aber noch hingewiesen, der sehr wichtig, bisher aber ziemlich wenig beachtet worden ist. Dies ist die auffällige Diskrepanz, welche zwischen den nach Kohlrausch extrapolierten und den aus Ueberführungszahlen unter Benutzung der Beweglichkeiten 65,4 für Cl' und 64,5 für K' berechneten Werten für λ_∞ besteht.

Dieses Rechenverfahren ergibt z. B. die Endwerte unter I der folgenden kleinen Tabelle, während Kohlrausch die Zahlen unter II annimmt.

Tabelle 25.

Salz	I	II	n_{Anion}
NaCl	108,2	108,9	0,396
KBr	130	132,3	0,504
$^1/_2 K_2SO_4$	129,5	133,5	0,502
$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	113,8	117,8	0,544

($v_{NO_3'}$ ist zu 61,9 angenommen).

Es muß zwar zugegeben werden, daß die Ueberführungszahlen im allgemeinen noch recht wenig sichergestellt sind, und daß ihre Bestimmung auf vier Dezimalen äußerst wünschenswert ist, indessen liegen für die hier verzeichneten Salze sehr genaue Messungen vor und gerade die für K_2SO_4 und $Ba(NO_3)_2$ mitgeteilten gehören zu den besten bisher überhaupt ausgeführten. Da sich das gleiche auch von Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen sagen läßt, so kann eine Entscheidung vorläufig nicht gefällt werden.

2. Löslichkeitsbeeinflussung und Leitfähigkeit.

Schon ziemlich früh hatte A. A. Noyes [2]) das Theorem von Arrhenius angegriffen, weil die damit berechneten Dissoziationsgrade der starken Elektrolyte dem Ostwaldschen Gesetze nicht folgten. Sein Beweismaterial bestand in Messungen über Löslichkeitsdepressionen, die schwerlösliche Salze durch gleichionige starke Elektrolyte erfahren. Aus diesen Zahlen berechnete er Dissoziationsgrade, die er

[1]) Vergl. Arrhenius, Z. phys. Ch. **37**, 315, 1901.

[2]) Z. phys. Ch. **9**, 603, 1892.

für richtiger hielt als die der Leitfähigkeitsmethode. In einer daraufhin zwischen ihm und Arrhenius geführten Diskussion[1]) wurde indessen festgestellt, daß die beiden Methoden recht gut übereinstimmen, vor allem, wenn man gewisse Korrektionen anbringt, auf die Arrhenius hinwies und die in späteren theoretischen Betrachtungen eine wichtige Rolle spielen, wie sich weiter unten zeigen wird.

Aus dem Zahlenmateriale von Noyes wählen wir folgende Beispiele:

Die drei Tl-Salze TlCl, $TlBrO_3$ und TlCNS wurden (bei 39,75°) auf ihre Löslichkeit in reinem Wasser und zu je zwei in gemeinschaftlicher Lösung untersucht. Die Einzellöslichkeiten ergaben sich dabei zu L Mol pro Liter, die für diese Einzelkonzentration geltenden Dissoziationsgrade γ_1 kann man aus der Löslichkeit in gemeinschaftlicher Lösung für jedes Salz berechnen, wenn man das Massenwirkungsgesetz als gültig annimmt. Hierbei ergaben sich für die verschiedenen Kombinationen übereinstimmende Werte. Aus der Leitfähigkeit berechnete sich γ_2.

Tabelle 26.

Salz	L	γ_2	γ_2
TlCl	0,02523	0,866	0,865
TlCNS	0,02773	0,856	0,866
$TlBrO_3$	0,02216	0,890	0,902

Diese Uebereinstimmung kann als vorzüglich gelten. Ihre Bedeutung für die Theorie darf aber nicht überschätzt werden, denn man muß beachten, daß die Löslichkeiten fast gleich sind[2]). Wenn nun die später bei der Theorie der Anomalien zu besprechenden Aussalzungserscheinungen, die in diesen Konzentrationen für Neutralsalze noch merklich sein dürften, in Betracht gezogen werden, so wird man erwarten müssen, daß jedes Salz das andere zu verdrängen sucht. Dieser Einfluß wird sich bei sehr stark verschiedenen Löslichkeiten oder stark verschiedenen Dissoziationskonstanten deutlich zeigen, wie das auch aus der Literatur hervorgeht, weil er dann einseitig das eine

[1]) Arrhenius, Z. phys. Ch. **11**, 391, 1893; Noyes, Z. phys. Ch. **12**, 162, 1893; Noyes u. Abbot, Z. phys. Ch. **16**, 125, 1895; Arrhenius, Z. phys. Ch. **31**, 197, 1899.

[2]) Auf diesen Punkt hatte schon früher Arrhenius loc. cit. mit Nachdruck hingewiesen.

Salz trifft, hier aber dürfte eine Kompensation eintreten, weil eben alle maßgebenden Faktoren resp. einander fast gleich sind.

Für andere Fälle fanden Arrhenius[1]) resp. Noyes bei C Mol pro Liter und 0 (γ_1 wiederum aus Löslichkeiten, γ_2 aus Leitfähigkeit).

Tabelle 27.

	C	γ_1	γ_2
Ag-Acetat	0,0593	91,2	85,7
„ -Monochloracetat	0,0644	90,6	85,3
„ -Propionat	0,047	90,0	87,1
„ -Butyrat	0,0224	92,8	90,7
„ -Valerat	0,0095	94,4	93,8
TlClC	0,0161	93,8	91,9
$KClO_3$	0,57	71,8	68,7

Auch hier kann im allgemeinen von ziemlich geringen Differenzen gesprochen werden[2]), wenn auch in einigen Fällen die Messungsfehler für die Erklärung der Diskrepanz nicht ausreichen.

3. Leitfähigkeit und elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten.

Der schlagenden Uebereinstimmung zwischen Leitfähigkeit und Gefrierdepression stand eine Zeitlang ein Gegenbeweis Jahns[3]) gegenüber. Jahn glaubte einen experimentellen Nachweis geführt zu haben, aus dem die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und, da die Leitfähigkeitsdaten dieses scheinbar nicht erfüllten, die Ungültigkeit des Theorems von Arrhenius hervorgehen sollte. Er hatte, wie schon früher erwähnt, elektromotorische Kräfte von Konzentrationsketten gemessen und daraus Ionenkonzentrationen nach der Nernstschen Formel berechnet. Mit diesen Zahlen ergab sich eine recht gute Erfüllung des Verdünnungsgesetzes. Es war aber übersehen worden, daß eine solche Bestätigung notwendig gefunden werden mußte, denn die zur Berechnung der Dissoziationsverhältnisse aus den elektrischen Messungen benutzte Formel ent-

[1]) Arrhenius, loc. cit.

[2]) Vergl. außerdem dazu Noyes, Z. phys. Ch. **12**, 162, 1893, über Arrhenius' rechnerische Prämissen.

[3]) Z. phys. Ch. **33**, 545, 1900; **35**, 1, 1900.

hielt implizite die Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes [1]).

Ueberdies war der von Jahn aus seinen Versuchen gezogene Schluß, daß die Ionenbeweglichkeiten mit der Konzentration zunähmen, anstatt konstant zu bleiben, experimentell nicht sicher begründet. Denn wenn man, wie es Jahn anfangs tat, die van t'Hoffschen Prämissen anerkennt, d. h. Unabhängigkeit jeder gelösten Stoffart von den anderen voraussetzt, so folgt, daß die Beweglichkeiten der Ionen von den anderen Ionen u. s. f. nicht abhängen. Wenn nun für HCl, KCl, NaCl, die Jahn untersuchte, die Ueberführungszahlen konstant sind, was für die beiden Salze in dem untersuchten Konzentrationsintervall sicher zutrifft, während die von HCl nach Noyes und Sammet [2]) auch nur wenig mit der Konzentration variiert, so wird für die beiden Ionen je eines Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen:

1) . . . . . $\frac{u_1}{u_1 + v_1} = \frac{u_2}{u_2 + v_2} = \text{konst.},$

2) . . . . . $\frac{u_1}{v_1} = \frac{u_2}{v_2} = \text{konst.} = K.$

Für einen zweiten Elektrolyten wird bei den gleichen Konzentrationen:

3) . . . . . $\frac{u_1^{\,1}}{v_1^{\,1}} = \frac{u_2^{\,1}}{v_2^{\,1}} = K^1.$

Da das Anion dasselbe ist, so folgt:

4) . . . . . $\frac{u_1}{u_1^{\,1}} = \frac{u_2}{u_2^{\,1}} = \frac{K}{K^1} = \text{konst.}$

Es müssen also, wenn die Beweglichkeiten mit der Konzentration variabel sind, bei gleichen Konzentrationsänderungen für beide gleichionige Elektrolyte gleiche relative Beweglichkeitsänderungen eintreten.

Jahns Zahlen ergeben nun für gleiche Intervalle

	KCl	NaCl	HCl
$\frac{u_1}{u_5}$	1,055	1,039	1,037
$\frac{u_2}{u_5}$	1,038	1,024	1,024

[1]) Vergl. Krüger, Z. phys. Ch. **36**, 87, 1901; Sand, Z. phys. Ch. **36**, 502, 1901; Lehfeldt, Z. phys. Ch. **37**, 309, 1901.

[2]) loc. cit.

	KCl	NaCl	HCl
$\frac{u_3}{u_5}$	1,027	1,022	0,018
$\frac{u_4}{u_5}$	1,020	—	1,014

Die Unterschiede sind jedenfalls nicht unbeträchtlich im Vergleiche zu der von Jahn angestrebten und erforderlichen Messungsgenauigkeit.

Was die Experimente Jahns und ihre Uebereinstimmung mit der Leitfähigkeitsmethode angeht, so läßt sich darüber folgendes sagen.

Die Formel von Nernst für die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten binärer Elektrolyte mit konstanter Ueberführungszahl n lautet bei 18°

$$\pi = 0{,}0577 \,.\, 2n \,.\, \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Wenn n bekannt ist, so ergibt sich das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ der Ionenkonzentrationen resp., bei bekannten Gesamtkonzentrationen, der Dissoziationsgrade, aus der Messung von π. Dies ist der Weg, den Jahn einschlug. Wir wollen zum Zwecke der Vergleichung mit der Leitfähigkeit anders vorgehen und die gefundenen elektromotorischen Kräfte mit denen vergleichen, die aus der Ueberführungszahl und den nach dem Arrheniusschen Satze berechneten Dissoziationsgraden resultieren.

Wir finden so mit Jahns Zahlen für KCl, wenn wir die Lösungen 1 bis 6 je mit der verdünntesten 7 kombinieren und mit C die Salzkonzentration in Mol pro Liter, mit n die Ueberführungszahl des Kations bezeichnen,

Tabelle 28.

KCl. n = 0,4962.

Nr.	C	λ	π ber.	π gef.	$\frac{\pi \text{ ber.} - \pi \text{ gef.}}{\pi \text{ gef.}}$
1	0,03349	117,8	0,0728	0,0703	+ 3,6 %
2	0,01669	120,7	0,0560	0,0542	+ 3,3 „
3	0,01114	122,1	0,0462	0,0450	+ 2,6 „
4	0,00833	123,0	0,0392	0,0384	+ 2,1 „
5	0,006700	123,6	0,0340	0,0333	+ 1,4 „
6	0,005569	124,1	0,0294	0,0290	—
7	0,001670	126,6	—	—	—

Für Salzsäure ergibt sich

Tabelle 29.
HCl. n = 0,826.

Nr.	C	λ	π ber.	π gef.	$\frac{\pi \text{ ber.} - \pi \text{ gef.}}{\pi \text{ gef.}}$
1	0,03342	363,5	0,1228	0,1196	+ 2,7 %
2	0,01665	367,7	0,0944	0,0924	+ 2,1 „
3	0,01113	369,8	0,0780	0,0766	+ 1,8 „
4	0,00832	371,1	0,0660	0,0649	+ 1,7 „
5	0,00669	372,0	0,0571	0,0561	+ 1,8 „
6	0,00556	372,7	0,0495	0,0488	+ 1,4 „
7	0,001665	376,5	—	—	—

Die Fehler der Messung von π liegen vermutlich unterhalb der Grenze von 0,001 Volt, und wie man sieht, übersteigen die Differenzen die Fehler, wenn auch nicht sehr viel. Die Methoden stimmen also nicht völlig überein [1]).

4. Teilungsverhältnis und Leitfähigkeit.

Wenn man einen Elektrolyten zwischen Wasser und einem anderen Lösungsmittel verteilt und seinen Zustand in dem zweiten kennt, so läßt sich seine Dissoziation im Wasser berechnen. Die hierfür geltende Formel ist auf Seite 13 erwähnt worden, und ihre Anwendung auf einen bestimmten Elektrolyten, Pikrinsäure, führte zu folgenden Dissoziationsgraden γ_1, neben welche unter γ_2 die aus der Leitfähigkeit berechneten gesetzt sind. γ_1 erfüllt das Ostwaldsche Gesetz. C bedeutet Mol pro Liter bei 18°.

Tabelle 30.

C	γ_1	γ_2	$\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_1}$
0,03480	0,847	0,885	+ 4,5 %
0,01740	0,911	0,930	+ 2,1 „
0,00870	0,951	0,957	+ 0,6 „
0,00435	0,974	0,975	+ 0,1 „
0,002175	0,987	0,985	− 0,2 „
0,001088	0,993	0,991	− 0,2 „

[1]) Vergl. hierzu die Berechnungen von Arrhenius, Z. phys. Ch. **36**, 28, 1901; und Lehfeldt, Z. phys. Ch. **37**, 308, 1901.

Die Unterschiede überschreiten die Versuchsfehler mit Sicherheit von etwa 0,01 Normalität aufwärts.

5. Zusammenfassung.

Wenn wir das hier in knapper Auswahl mitgeteilte Zahlenmaterial mit Rücksicht auf die Frage der Erfüllung des Massenwirkungsgesetzes untersuchen, so lautet das Resultat nicht befriedigend. Die auf die osmotische Theorie begründeten Methoden stimmen mit dem Leitfähigkeitsprinzip und, wie die Literatur zeigt, auch mit anderen Methoden häufig bis zur Konzentration 0,1 normal und sogar darüber zusammen, bisweilen dagegen sind Unterschiede schon in viel geringeren Konzentrationen vorhanden; im ganzen aber wird man einen nur kleinen Fehler begehen, wenn man die eben angegebene Zahl im Durchschnitt als die Grenze ansieht, welche das Gebiet der Uebereinstimmung von dem der Nichtübereinstimmung scheidet. Die Zahl 0,1 ist eher zu niedrig als zu hoch geschätzt. Für die Erfüllung des Massenwirkungsgesetzes liegt die Sache bedeutend weniger günstig. Denn daß dieses bei starken Salzen in der Konzentration 0,1 meist nicht mehr gilt, darf heute als Tatsache anerkannt werden, und es ist, wie die zahlenmäßige Diskussion im Abschnitt I der vorliegenden Abhandlung beweist, nicht statthaft, bei dieser Konzentration lediglich die Versuchsfehler für diesen Befund verantwortlich zu machen.

Es ist aber wichtig, darauf hinzuweisen, daß man häufig wiederum Erfüllung des Verdünnungsgesetzes bei starken Elektrolyten gefunden hat, wenn die Konzentrationen die Größe 0,1 nicht nur erreichten, sondern überschritten. Der Umstand, daß diese Elektrolyte nicht anscheinend regellos den verschiedenen Stoffklassen angehören, sondern meist Säuren[1]) sind, ist als eines der wichtigsten Anzeichen dafür

[1]) Vergl. aus der Literatur außer den bei Ostwald, Z. phys. Ch. **3**, 170, 241, 369 (1889) und Wegscheider, Wiener Mtsh. **23**, 317 (1902) erwähnten starken Säuren noch etwa folgende Angaben. F. Swarts (Mém. publ. par l'Acad. de Belgique **51** [1895] untersuchte Dichlorfluoressigsäure bei 24,7°. Aus seinen Zahlen ergibt sich mit der Wasserstoffbeweglichkeit 315 in Siemenseinheiten für V Liter pro Mol:

V	γ	k
8	0,845	0,575
16	0,898	0,494
32	0,940	0,47
64	0,969	0,47
128	0,985	0,51
256	0,998	0,5

aufzufassen, daß man bei der künftigen Entwicklung des ganzen Problems der Ionenspaltung auf die bisher in erster Annäherung zutreffend gewesene Ansicht gleicher Dissoziation der starken Elektrolyte in gleicher Konzentration verzichten und zu einer feineren Unterscheidung nach der chemischen Konstitution kommen wird [1]).

Die Erörterung der für jetzt wichtigsten Frage, wie die Anomalie der starken Elektrolyte theoretisch zu erklären resp. zu formulieren ist, erfordert ein besonderes Kapitel, zu dem wir nunmehr übergehen.

Abschnitt III.

Erklärungsversuche und neue theoretische Entwicklungen.

1. Einwände gegen das Leitfähigkeitstheorem und Bemerkungen zu den osmotischen Prinzipien.

Zunächst müssen einige theoretische Einwände gegen das Arrheniussche Leitfähigkeitsprinzip erwähnt werden, die experimentellen Gründe, die man bisher gegen die Leitfähigkeitsmessung ins Feld geführt hat, sind bereits früher zur Sprache gekommen. Dieterici [2]), Planck [3]) u. a. meinen, daß man nicht allgemein berechtigt sei, Methoden, die auf ein Phänomen dynamischer Natur begründet sind, zur Lösung eines Problems der Statik anzuwenden, resp. daß die Ergebnisse einer dynamischen Methode, wie der der Leitfähigkeit, für solche Fälle nicht bindend zu sein brauchten. Diesem Einwande muß, soweit er nicht rein theoretisch [4]) aufzufassen ist, sondern die experimentelle Seite des Problems berührt, eine gewisse Bedeutung zugestanden werden, hauptsächlich darum, weil man trotz der in neuester Zeit mehrfach gemachten Anstrengungen noch nicht ganz zur Klarheit darüber gekommen ist, wie der Prozeß der Stromleitung an der

---

Auch Coppadoro (Gazz. **32**, I, 537, 1902) fand einige starke Säuren, die Konstante geben, ferner bekommt man eine Konstante für Amidosulfonsäure aus den Zahlen von Sakurai (Journ. Ch. Soc. **39**, 1654, 1896), wenn man die Wasserstoffbeweglichkeit zu 318 (in Siemenseinheiten) bei 25° annimmt, aber die Messungen reichen nicht bis zu 0,1 Normalität aufwärts.

[1]) Auch für die Verschiedenheit bei binären Salzen liegen Andeutungen vor, man vergleiche die oben zitierten Studien von Arrhenius u. a. über Löslichkeitsbeeinflussung, sowie weiter unten S. 64.

[2]) Wied. **62**, 616, 1897.

[3]) Z. phys. Ch. **41**, 222, 1902.

[4]) Vergl. dazu Abegg, Wied. **64**, 504, 1898.

Uebertrittsstelle von der „unangreifbaren“ Elektrode zur Lösung verläuft. Anderseits aber kann ein solcher Einwand im Grunde gegen jedes Messungsverfahren erhoben werden, weil immer Kompromisse von Geschwindigkeiten maßgebend sein werden.

Einen Versuch, die Leitfähigkeitszahlen als durch eine experimentelle Störung entstellt aufzufassen, machte van Laar, indessen gab er später zu, daß diese Ansicht kein Recht auf allgemeine Anerkennung hatte [1]).

Es fehlt auch nicht an weiteren Versuchen, gewisse experimentelle Korrektionen vorzunehmen, insbesondere hat man vielfach Beziehungen zur Viskosität gesucht und auch Berechnungen nach bestimmten Formeln ausgeführt [2]). Eine ausführliche Diskussion dieses Gedankens ist hier nicht beabsichtigt [3]), es sei daher nur die letzterschienene Publikation erwähnt, welche ihn betrifft. Rudorf [4]) zieht darin den Schluß, daß, wie man schon früher annahm, die Gegenwart von Essigsäure auf die Leitfähigkeit von Salzen verkleinernd einwirke, dadurch, daß die Beweglichkeit der Ionen gegen die in reinem Wasser eine Einbuße erfährt. Die Versuche beziehen sich auf ziemlich hohe Konzentrationen und es kommt infolge der „Aenderung des Mediums“ noch eine Beeinträchtigung des Dissoziationsgrades hinzu. Beide Einflüsse lassen sich nicht mit Sicherheit trennen, und da außerdem eine bestimmte quantitative Beziehung zur Viskosität nicht gefunden wurde, ist ein Urteil darüber, inwieweit durch Beeinflussung der Beweglichkeiten die Leitfähigkeit tangiert und der Arrheniussche Satz korrekturbedürftig wird, bis jetzt noch nicht gewonnen. Ueberdies handelt es sich nicht so sehr darum, zu kleine, als darum, zu große Leitfähigkeiten zu erklären.

Was die Größenordnung der Differenz zwischen Gemischleitfähigkeit und Summe der Partialleitfähigkeiten betrifft, so sei hier aus Rudorfs Zahlen ein Beispiel gewählt.

Essigsäure von n-Mol pro Liter zeigte die spez. Leitfähigkeit $\varkappa_1$, NaBr von 0,025 Mol pro Liter $\varkappa_2$, das Gemisch von n CH_3COOH + 0,025 NaBr $\varkappa_4$, die Summe von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ ist $\varkappa_3$

n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa_4$	$\frac{\varkappa_3 - \varkappa_4}{\varkappa_4}$
0,319	0,000923	0,002833	0,003756	0,003668	+ 2,4 %
0,159	0,000663	0,002833	0,003496	0,003453	+ 1,2 „

[1]) Z. phys. Ch. **25**, 86, 1898.

[2]) Z. B. Arrhenius, Z. phys. Ch. **10**, 51, 1892; Abegg, Z. phys. Ch. **11**, 248, 1893; H. Euler, Z. phys. Ch. **29**, 607, 1899.

[3]) Man vergl. Abegg, Samml. Ahrens VIII, 5/7, S. 89.

[4]) Z. phys. Ch. **43**, 257, 1903.

Die Differenz ist nicht ganz unbeträchtlich, allerdings hat Rudorf für den Dissoziationsgrad (z. B. des Na-Acetats in 0,05 normaler Lösung) bisweilen recht zweifelhafte Werte benutzt, ein Zeichen dafür, auf wie wenig sichere Rechnungsgrundlagen man häufig angewiesen ist.

Wie die Sachen jetzt liegen, kann der Beweis, daß die Beweglichkeit der Ionen mit der Konzentration auch in verdünnten Lösungen variiere und darum für die Nichterfüllung des Verdünnungsgesetzes verantwortlich zu machen, mithin das Theorem von Arrhenius zu verwerfen sei, nicht als geführt anerkannt werden, anderseits muß man freilich Jahn[1]) darin zustimmen, daß auch der Gegenbeweis der Konstanz der Ionenbeweglichkeit noch aussteht.

Es liegt aber gegenwärtig überhaupt nicht sehr viel daran, ob man im stande ist, die supponierte Ungültigkeit des Satzes von Arrhenius nachzuweisen, weil der oben besprochene vielfach bewiesene Parallelismus mit den osmotischen Methoden damit nicht beseitigt wäre. Es ist ja gerade diese Tatsache, die Nernst[1]) in konsequenter Wahrung des von ihm vertretenen Standpunktes als starke Waffe gegen das Leitfähigkeitstheorem erhoben hat, weil nach ihm, wenn das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, auch die z. B. kryoskopisch ermittelten Dissoziationsgrade nicht richtig sein können. Die Ergebnisse der Kryoskopie aber resp. der anderen osmotischen Methoden, die mit Arrhenius' Satze nichts zu tun haben, würden durch dessen Verwerfung nicht entkräftet werden; dagegen darf man erwarten, daß, wenn Leitfähigkeit und Gefrierdepression in der Tat zu denselben falschen Werten von Dissoziationsgraden führen sollten, dieses Faktum für die künftige Theorie der Lösungen von derselben Wichtigkeit sein müßte, wie es seinerzeit die Uebereinstimmung beider Methoden für die Begründung der Dissoziationslehre gewesen ist.

Was endlich die Gefriermethode betrifft, so mögen kurze Bemerkungen zu ihrer Theorie genügen.

In erster Linie ist zu beachten, daß für Lösungen von nicht sehr hoher Verdünnung die osmotische Arbeit nicht mehr mit der Gesamtarbeit identifiziert werden darf, eine Tatsache, die zu oft betont und theoretisch diskutiert worden ist[2]), als daß nochmals näher auf sie

---

[1]) Z. phys. Ch. **36**, 458, 1901.

[2]) Vergl. außer van t'Hoff späteren Abhandlungen Arrhenius, Z. phys. Ch. **10**, 91, 1892; Gouy u. Chaperon, Ann. chim. phys. (6) **13**, 120. 1888; Dieterici, Wied. **52**, 263, 1894; Ewan, Z. phys. Ch. **14**, 409, 1894; Abegg, Z. phys. Ch. **15**, 209, 1894; Roloff, Z. phys. Ch. **18**, 572, 1895; Nernst, Wied. **53**, 57, 1894; Schilling, Progr. der k. k. Staatsoberrealschule in Olmütz, 1894; Kistiakowski, C.-Bl. 1899, I, 90.

eingegangen werden müßte. Was den Betrag anlangt, mit welchem eventuell die Verdünnungswärme ins Spiel kommen kann, so sei auf eine Berechnung von Abegg [1]) verwiesen, die sich auf zwei Elektrolyte von allerdings ziemlich geringen Dissoziationskonstanten bezieht. Es ergab sich dabei, daß bis zu Depressionen von ca. 15° die Verdünnungswärme nicht berücksichtigt zu werden braucht. Da die Präzisionsmessungen, welche bis jetzt an starken Elektrolyten ausgeführt wurden, Depressionen von weniger als 1° betreffen, und da wegen der Kleinheit der Dissoziationswärme starke Elektrolyte sich wohl in dieser Hinsicht schwächeren analog verhalten, so kann die Verdünnungswärme außer Betracht bleiben (die Geringfügigkeit der Korrektur hängt mit den Werten der maßgebenden thermischen Eigenschaften des Wassers zusammen, für andere Lösungsmittel trifft diese Vereinfachung nicht zu)[2]).

Weiterhin aber darf vielleicht, obgleich auch dies schon mehr als einmal geschehen ist, noch daran erinnert werden, daß man mit den gebräuchlichen Methoden nicht den osmotischen Druck, sondern die Arbeit mißt, und daß man nicht einfach die Arbeit durch das Gesamtvolum dividieren darf, um den Druck zu erhalten.

Auch muß stets auf die benutzte Definition des osmotischen Druckes geachtet werden; hier sind gelegentlich Konfusionen vorgekommen und es wurde erst neuerdings wieder daran erinnert [3]).

Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieses Punktes seien die folgenden Sätze Plancks [4]) zitiert:

„Der osmotische Druck P einer tropfbar flüssigen Lösung bei der Konzentration c, der Temperatur T und dem Druck p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten einer semipermeablen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lösung von der Konzentration c und der Temperatur T unter dem Drucke p, auf der anderen Seite das reine Lösungsmittel von der Temperatur T

---

[1]) Z. phys. Ch. **15**, 247, 1894.

[2]) Dieterici, Wied. **52**, 263, 1894.

[3]) Planck, Z. phys. Ch. **42**, 584, 1903. Diskussionen dieser Frage finden sich bei Noyes, Z. phys. Ch. **23**, 56, 1897; **28**, 220, 1899; **35**, 707, 1900; Dieterici, Z. phys. Ch. **29**, 139, 1899; Wied. **45**, 589, 1892; **50**, 66, 1893; Hulett, Z. phys. Ch. **42**, 366, 1903; Godlewski, Bull. Ac. Crac., März 1902; Barmwater, Z. phys. Ch. **28**, 115, 1899, u. a.

[4]) Planck, loc. cit.

A	B
unter dem dadurch bedingten Druck p^1 sich befindet	unter dem Druck p_0 seines gesättigten Dampfes sich befindet.

2. Theoretisches zu den Anomalien starker Elektrolyte.

Was bisher zur Erklärung der Anomalien starker Elektrolyte vorgebracht worden ist, resp. vorgebracht werden muß, läßt sich in zwei Gruppen trennen, die freilich im Grunde nicht sehr scharf voneinander geschieden sind.

Zu der ersten gehören diejenigen Theorien, welche, wie dies am klarsten von Nernst ausgesprochen worden ist, eines oder mehrere der Theoreme, auf denen die van t'Hoffsche Beweisführung sich aufbaut, durch Zufügung neuer Glieder erweitern, Glieder, die als „physikalische Beeinflussungen der gelösten Stoffe aufeinander" bezeichnet worden sind und denen vorläufig ein rein empirischer Charakter zukommt, die aber später als ganz bestimmte Eigenschaften der Stoffe erscheinen werden und deren Deutung zum Teil schon jetzt erfolgt ist.

Die andere Klasse umfaßt Anschauungen, welche auf einer ganz bestimmten Eigenschaft der Stoffe fußen, nämlich auf deren Tendenz zur Assoziation mit sich selbst oder anderen Stoffen. Ueber qualitative Versuche ist man zwar hier bis jetzt kaum hinausgekommen, indessen wird die Verfolgung dieses Gedankens in Zukunft wohl noch manche wichtige Aufklärung bringen.

Gehen wir nun auf die erste Gruppe etwas näher ein und beschäftigen wir uns zunächst mit der thermodynamischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes.

a) Das „thermodynamisch wohlbegründete" Massenwirkungsgesetz.

Wir setzen voraus, daß ein gasförmiges System von konstanter Temperatur T (vom absoluten Nullpunkt an gerechnet) gegeben sei, welches nicht aus einem chemisch individuellen Stoffe besteht, sondern aus mehreren, die miteinander reagieren.

Als Beispiel einer solchen Reaktion denken wir uns etwa

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

oder

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5.$$

Nun ist es ohne weiteres klar, daß, wenn die äußeren Bedingungen, von denen der Zustand des Systems abhängt, wie Druck,

Temperatur etc. konstant gehalten werden, dieser Zustand und damit alle Konzentrationen der beteiligten Stoffe ganz bestimmte Werte annehmen müssen, vorausgesetzt, daß, falls etwa die Einstellung auf diese Werte Zeit erfordert, diese Zeit gewährt wird[1]). Diese Konsequenz liegt in dem Begriffe der Abhängigkeit von bestimmten Faktoren begründet.

Unser System habe diesen „Gleichgewichtszustand" unter dem äußeren Drucke P und der Temperatur T erreicht, und die Reaktionskomponenten, die durch das Schema

$$n\,A + m\,B = p\,.\,C + q\,.\,D$$

verbunden seien, haben die resp. Konzentrationen n, m, p und q, wobei wir unter Konzentration die pro Volumeinheit vorhandene Anzahl Mole jedes Stoffes verstehen.

Wir führen nunmehr einen umkehrbaren isothermen Prozeß aus, d. h. einen Prozeß, welcher bei konstanter Temperatur und so langsam vor sich geht, daß in jedem Momente das den maßgebenden äußeren Bedingungen entsprechende Gleichgewicht besteht. Die Bedingung der Temperaturkonstanz verlangt, daß alle etwa auftretenden Wärmetönungen sofort ausgeglichen werden. Das ganze System befinde sich in einem Raume, in welchem es komprimiert und dilatiert werden kann.

Wir nehmen jetzt ein sehr kleines Quantum dn Mol von A, bringen es an eine Stelle der äußeren Wand des Gefäßes, die so eingerichtet ist, daß der Stoff A durch sie frei aus- und eintreten kann, je nachdem es der Druck verlangt, die anderen Stoffe aber nicht, und pressen es isotherm und umkehrbar hinein. Da nun das Gas A an dem ganzen durch das Gasgemisch auf die Wände ausgeübten Drucke mit einem seiner Konzentration entsprechenden Teildrucke ν beteiligt ist, so wird durch die Einpressung der dn Mol ν erhöht. Die Voraussetzung der Umkehrbarkeit verlangt nun, daß während der ganzen Dauer des Prozesses zwischen ν resp. dem um seinen allmählichen Zuwachs vermehrten ν und dem Drucke, unter dem das außen befindliche Gas A steht, keinerlei endlicher Unterschied besteht. Es ist dies eine Konsequenz des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, welcher lehrt, daß bei einem beliebigen Prozesse nur dann eine Vernutzung von Energie ausgeschlossen ist, wenn dieser aus lauter Gleichgewichtszuständen zusammengefügt ist, d. h. alle während des Prozesses auf-

[1]) Diese Voraussetzung darf bei praktischer Anwendung des Massenwirkungsgesetzes nie vergessen werden.

tretenden Unterschiede immer nur Differentiale sind. Um diese Bedingung zu erfüllen, müssen wir vor dem Einpressen die dn Mole von A auf den Druck ν bringen und während des Einpressens so langsam verfahren, daß außen und innen sich immer der gleiche Druck einstellen kann. Dann ist innen zuletzt ν auf $\nu + d\nu$ gestiegen. Wir nehmen nun an, daß gleichzeitig in ganz analoger Weise m um dm vermehrt und der zugehörige Druck μ auf $\mu + d\mu$ gestiegen sei. Weiterhin sei die stets zulässige Voraussetzung gemacht, daß das Einpressen an sich zwar langsam, aber sehr schnell im Vergleich zu der Geschwindigkeit erfolgt sei, welche zur Einstellung des neuen durch die veränderten Konzentrationen bedingten Gleichgewichtes nötig ist. Dann hat sich im System während des Einpressens nichts geändert. Jetzt lassen wir dem System Zeit, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat, und während dies geschieht, lassen wir durch eine der beschriebenen analoge Vorrichtung die gebildeten Mengen von C und D, welche dp und dq betragen mögen und natürlich zueinander sowohl wie zu dn und dm in einem stöchiometrisch bestimmten Verhältnisse stehen, unter den zugehörigen Partialdrucken π und ρ reversibel und isotherm nach außen treten und Arbeit leisten. Dies geschehe so lange, bis die Anfangskonzentrationen wieder eingestellt sind, das ganze System sich also in seinem früheren Zustande befindet. Die ausgetretenen Massen dp und dq können noch von ihren Drucken π und ρ auf II und P gebracht werden.

Die ganze Arbeitsleistung, welche bei diesem[1]) Prozesse nötig war, resp. gewonnen wurde, beschränkt sich auf die, welche nötig war, um die Massen dn und dm vor dem Einpressen sowie dp und dq nach dem Heraustreten auf andere Drucke zu bringen, denn andere bleibende Veränderungen sind nicht erfolgt und eine Vernutzung von Energie ist wegen der Reversibilität und Isothermanie des Prozesses definitionsgemäß ausgeschlossen.

Diese Arbeiten gilt es zu berechnen.

Da es sich um Volumarbeiten handelt, so brauchen wir eine Beziehung, welche die Abhängigkeit des Volums resp. der Konzentration vom Drucke regelt. Hier beginnt das Gebiet, an welchem die Empirie in die Thermodynamik eindringt, denn diese Beziehung muß experimentell gefunden werden und ist nicht in den Grundsätzen der

[1]) In solchen Fällen, wo die Anzahl der Mole verschwundener Stoffe mit der der dafür entstandenen Mole nicht gleich ist, treten noch Arbeitsgrößen auf, auf die aber hier nicht Rücksicht genommen zu werden braucht.

Thermodynamik enthalten. Wir wählen dazu die für sogenannte ideale Gase geltende Formel von Boyle

1) . . . . . $p \cdot v = RT$

Wie nun als bekannt vorausgesetzt werden darf, ist die bei reversibler und isothermer Volumänderung eines idealen Gases auftretende Arbeitsgröße proportional dem mit den resp. Molzahlen multiplizierten natürlichen Logarithmus des Verhältnisses vom Anfangsdrucke zum Enddrucke, und wir haben also, da an A und B die Arbeiten geleistet, an C und D gewonnen worden sind, für die ganze Arbeit

$$2)\quad L = k\left\{dn \cdot \ln \frac{N}{\nu} + dm \cdot \ln \cdot \frac{M}{\mu} - dp \cdot \ln \frac{\Pi}{\pi} - dq \cdot \ln \frac{P}{\rho}\right\},$$

wenn N, M, Π, P die Drucke sind, welche die Mengen dn, dm, dp, dq außerhalb des Systems vor Beginn resp. nach Schluß des ganzen Prozesses haben, und keinen Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Hätten wir nun anstatt ν, μ, π und ρ andere Werte gewählt, d. h. das Gassystem unter höheren oder geringeren Drucken benutzt, so hätte sich ergeben

$$3)\quad L^1 = k\left\{dn \cdot \ln \frac{N}{\nu^1} + dm \cdot \ln \frac{M}{\mu^1} - dp \cdot \ln \frac{\Pi}{\pi^1} - dq \cdot \ln \frac{P}{\rho^1}\right\},$$

da nun diese Arbeiten L und L^1 einander gleich sein müssen, weil in beiden Fällen sowohl die Mengen, welche verschwunden, wie die, welche entstanden sind, gleiche Drucke (N, M, Π, P) haben, und sonst nichts geändert worden ist, so folgt:

4) . . . . . $L = L^1$,

$$5)\quad \ldots\ dn \cdot \ln \frac{N}{\nu} + dm \cdot \ln \frac{M}{\mu} + dp \cdot \ln \frac{\Pi}{\pi} + dq \cdot \ln \frac{P}{\rho}$$

$$= dn \cdot \ln \frac{N}{\nu^1} + dm \cdot \ln \frac{M}{\mu^1} + dp \cdot \ln \frac{\Pi}{\pi^1} + dq \cdot \ln \frac{P}{\rho^1}.$$

Nun muß dem Grundsatze der Stöchiometrie zufolge sein

6) . . . . . $dn : dm : dp : dq = n : m : p : q$,

es wird also, da N, M, Π und P wegfallen

$$7)\quad \ldots\quad \ln \frac{\pi^p \cdot \rho^q}{\nu^n \cdot \mu^m} = \ln \frac{\pi^{1p} \cdot \rho^{1q}}{\nu^{1n} \cdot \mu^{1m}} = \ldots = \text{konst.}$$

oder

$$8)\quad \ldots\ldots\quad \frac{\pi^p \cdot \rho^q}{\nu^n \cdot \mu^m} = \text{konst.}$$

Dies ist das Gesetz der Massenwirkung für ideale Gase bezogen auf Partialdrucke.

Man sieht, daß das Gesetz außer den thermodynamischen Beziehungen lediglich das Theorem von Boyle voraussetzt.

Die gelegentlich in der Literatur vorkommende Bemerkung, daß es die Gültigkeit des Gesetzes von Dalton verlange, nach welchem der Totaldruck gleich der Summe der Partialdrucke ist, ist in dieser allgemeinen Form nicht richtig. Diese Voraussetzung wird nur für den in der Praxis allerdings sehr häufigen Fall nötig, daß man einen unbekannten Partialdruck als Differenz aller anderen gegen den Totaldruck berechnet, nicht aber, wenn man alle Partialdrucke unabhängig voneinander definiert. Denn die Ableitung des Gesetzes hat vom Begriffe des Totaldruckes keinen Gebrauch gemacht.

Man hat demnach auch zunächst völlige Freiheit in der Wahl der Beziehung des Partialdruckes zur Konzentration (s. o.). dem Verhältnisse der Masse zu dem von ihr erfüllten Raume. Dies betrifft eine wichtige Frage, weil man oft mit Konzentrationen statt Drucken rechnet. Da für ein gegebenes Volum die Summe aller Konzentrationen dem Gesetz der Additivität der Massen zufolge gleich der Gesamtkonzentration, dem Verhältnisse der Gesamtmasse zum Volum ist, so folgt, daß, wenn man die Teildrucke p_1, p_2, p_3 etc. proportional den zugehörigen Konzentrationen c_1, c_2, c_3 etc. setzt:

$$c_1 + c_2 + c_3 + . = C = k\,(p_1 + p_2 + p_3 + \ldots).$$

Den irgendwie gemessenen Totaldruck P definiert man entweder als

9) . . . . . $P = p_1 + p_2 \ldots$ (Dalton)

oder als

10) . . . $P = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \ldots = N \frac{RT}{V}$,

wo n_1, n_2 . . . N Molzahlen bedeuten. Wenn nun die Partialdrucke den Konzentrationen proportional gesetzt werden

11) . . . . . $p_1 = \frac{n_1}{V} . RT$

etc., so werden beide Definitionen identisch, d. h. wenn man die zweite Definition angenommen hatte, so folgt dann die Gültigkeit von 9), dem Daltonschen Gesetze; war man dagegen von diesem ausgegangen, so liefert die aus 9) und 11) gewonnene Formel 10) eine Definition der n, d. h. der Molzahlen. Ist man endlich in der Lage P und die p und n alle unabhängig zu definieren, so erhält man in 9) und 10) ein Kriterium für die Richtigkeit von 11).

In diesen Sätzen liegt der Fundamentalgedanke beschlossen, welcher nach der Ansicht verschiedener Forscher die Theorie ideal verdünnter Lösungen zur Theorie mäßig verdünnter Lösungen zu entwickeln bestimmt ist. Bevor wir darauf eingehen, müssen wir noch das Gesetz der Massenwirkung auf Lösungen übertragen.

Dazu ist nur nötig eine mit ihrem Dampfe koexistierende Lösung zu betrachten. Der Dampf enthält alle Stoffe, die in der Lösung vorkommen, nur in anderen, häufig enorm viel kleineren Konzentrationen. Lassen wir ihn mit der Lösung koexistieren, so müssen die Konzentrationen desselben Stoffes in beiden Phasen ganz bestimmte relative Werte haben, d. h. wenn das Gleichgewicht der Gasphase durch ein Gesetz von der Form 8) geregelt ist, so muß ein ganz bestimmtes verwandtes Gesetz für die Lösung gelten. Die einfachste Annahme ist wieder die der Proportionalität der Konzentrationen, und wenn wir außerdem die Beziehung 11) für die Gasphase beibehalten, so gilt 8) auch für das Gleichgewicht in der Lösung, bezogen auf Konzentrationen.

Nun kann man noch den Begriff des Partialdruckes auf die Lösung übertragen. Er erscheint dann bekanntlich als osmotischer Partialdruck.

Vorausgesetzt, daß man eine Lösung in erster Annäherung als inkompressibel betrachten darf[1]), so ist der osmotische Partialdruck eines Stoffes aufzufassen als derjenige Druck, der, wenn die Wand des ganz geschlossenen Gefäßes für alle anderen Komponenten der Lösung außer A völlig durchlässig wäre und das Gefäß in einer Lösung II stände, die diese Komponenten außer A im gleichen Verhältnis enthält wie die erste, auf die Lösung I ausgeübt werden müßte, um II am Eindringen zu verhindern.

Dies kommt überein mit der früher bezüglich des gasförmigen Systems gemachten Annahme[2]) und ist gegenwärtig und so lange zulässig, bis es möglich gewesen ist, aus direkten Messungen osmotischer

[1]) Diese Annahme ist in erster Annäherung zulässig. Ueber genauere Ansätze vergl. man A. A. Noyes, Z. phys. Ch. **28**, 220, 1899; **35**, 707, 1900; Noyes u. Abbot, ebenda **23**, 57, 1897; Dieterici, ebenda **29**, 139, 1899; **37**, 220, 1901; Hulett, ebenda **42**, 353, 1903.

[2]) Nicht aber mit der gewöhnlichen Form des Daltonschen Gesetzes. Denn die Partialdrucke brauchen nicht identisch mit den Drucken zu sein, die jedes Gas für sich allein ausüben würde; sie sind aber konstant, weil der Prozeß nur mit differentiellen Aenderungen durchgeführt wird. Ließe man sie sich stark ändern, so wäre eine Annahme betreffs der Abhängigkeit jedes Partialdruckes von der Konzentration aller Stoffe nötig.

Partialdrucke das Gegenteil zu beweisen. Setzt man wiederum die Konzentrationen proportional den Partialdrucken, so gilt das Massenwirkungsgesetz auch für diese.

Die oben ausgesprochene Proportionalität zwischen den korrespondierenden Faktoren beider Phasen bedeutet nichts anderes als das Henry-Daltonsche Absorptionsgesetz, wir kommen also zu dem Schlusse:

„Gilt das Gesetz von Boyle für die Gasphase, so folgt für diese das Massenwirkungsgesetz, bezogen auf Partialdrucke, die, solange die direkte Messung dies nicht verbietet, beliebig, z. B. als der räumlichen Konzentration proportional, definiert werden dürfen. Gilt für das Gas und die im Gleichgewicht mit ihm befindliche Lösung das Absorptionsgesetz von Henry-Dalton, so herrscht auch für diese das Massenwirkungsgesetz, je nach der Prämisse bezogen auf Konzentration oder Partialdrucke.“

Das Daltonsche Summengesetz der Partialdrucke wird auch bei Lösungen zur Annahme kommen, wenn man wie oben für die Gase einen Druck aus der Differenz bestimmt.

Auf diese Weise erhält man also das Gesetz der Massenwirkung für die Lösungen. Dieses läßt sich auch ableiten, wenn man, wie das zuerst van t'Hoff getan hat, anstatt der Gesetze von Boyle und Henry-Dalton den Pfefferschen Satz der Proportionalität des osmotischen Druckes mit der Konzentration benutzt. Die Ableitung gestaltet sich der oben gegebenen völlig analog.

Planck bringt in die Theorie eine Variante, indem er für die Gasphase die Sätze von Boyle und Dalton voraussetzt, so daß also für sie auch das Massenwirkungsgesetz streng gilt, und die Uebertragung der Theoreme auf verdünnte Lösungen mit Hilfe seines Kontinuitätssatzes bewirkt, nach welchem es möglich ist, eine verdünnte Lösung ohne Aenderung der Molzahlen isentropisch in den idealen Gaszustand überzuführen.

Da diese verschiedenen Gruppen von Prämissen sämtlich zu demselben Schlusse, dem Massenwirkungsgesetze für verdünnte Lösungen, führen, so muß zwischen ihnen ein innerer Zusammenhang bestehen. Dies gilt aber nur für den Grenzfall idealer Verdünnung. Soll dagegen eine Formel aufgestellt werden, welche sich auf nicht ideal verdünnte Lösungen bezieht, so steht die Wahl frei, welches der obengenannten Theoreme modifiziert werden soll, und hier beginnt die Verschiedenheit der Ansichten, welche sich vereinzelt schon in der älteren, hauptsächlich aber in der jüngsten Literatur über das in Rede stehende Problem ausgesprochen finden.

b) Theorien von Nernst, Jahn, van Laar, van der Waals u. a.

Am einfachsten würde sich die Aufgabe gestalten, wenn man auf den Satz von Pfeffer oder auf den Daltonschen Summensatz für osmotische Partialdrucke verzichtete, ohne sich um die Gasphase zu kümmern. Dann würde man wieder Erfüllung der Massenwirkungsformel durch die Experimentaldaten finden können. Ein solches Vorgehen erscheint aber nicht sehr zweckmäßig. Denn einmal fehlt es bekanntlich zur Zeit noch an hinreichendem experimentellem Materiale direkter osmotischer Druckmessungen, dann aber würde gerade der wichtige und bedeutungsvolle Zusammenhang zwischen Lösung und Gasraum ausgeschaltet werden.

Versuche in dieser Richtung sind aber gemacht worden und gehören zu den ältesten ihrer Art; wir werden später auf sie zurückkommen.

Von denjenigen Abhandlungen, welche auf diesen einfachen Weg verzichten, sind die wichtigsten von Nernst und van der Waals verfaßt.

Nernst geht in der Weise vor, daß er den Satz von Boyle für die Dämpfe aller vorhandenen Stoffe beibehält, damit also auch das Massenwirkungsgesetz für die Gasphase, den Satz von Henry dagegen durch gewisse Zusatzglieder erweitert, welche der „gegenseitigen Einwirkung" der gelösten Stoffe Rechnung tragen sollen. Bei denjenigen Methoden, welche den Totaldruck zur Berechnung von Partialdrucken verwenden, kommt dazu noch für die Gasphase das Summengesetz von Dalton, endlich eventuell noch der Satz von Gay-Lussac. Die ganze Aenderung besteht also darin, daß mittels der am Henry-Daltonschen Absorptionsgesetze angebrachten Erweiterung die Proportionalität der osmotischen Partialdrucke mit den Konzentrationen durch eine kompliziertere Funktion ersetzt wird.

Im übrigen setzt Nernst einen großen Ueberschuß des Lösungsmittels voraus, behandelt also „mäßig verdünnte" Lösungen.

Die getroffene Wahl erscheint sehr zweckmäßig, denn der Verzicht auf die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes würde alles viel komplizierter gestalten, und es sind auch die Dampfdrucke in Wasser gelöster Elektrolyte im allgemeinen so enorm gering, daß die Annahme der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes nur dann nicht als von vornherein gegeben erscheint, wenn man der Meinung zuneigt, daß gerade in sehr großen Verdünnungen neue bisher unbeachtete Faktoren ins Spiel kommen.

Die neuen Formeln Nernsts mögen hier angeführt werden. Wenn der Dampfdruck eines gelösten Stoffes π_1 ist, der eines zweiten π_2, eines dritten π_3 etc., c_1, c_2 c_3 etc. die Konzentrationen[1]) bezeichnen, so ist nach Henry

12) . . $\pi_1 = A_1 \cdot c_1 \qquad \pi_2 = A_2 \cdot c_2 \qquad \pi_3 = A_3 \cdot c_3.$

Dafür schreibt Nernst

13) . . . . . $\begin{aligned} \pi_1 &= A_1 \cdot c_1 \cdot e^{\alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3} \\ \pi_2 &= A_2 \cdot c_2 \cdot e^{\alpha_2 c_2 + \alpha_{21} c_1 + \alpha_{23} c_3} \\ \pi_3 &= A_3 \cdot c_3 \cdot e^{\alpha_3 c_3 + \alpha_{31} c_1 + \alpha_{32} c_2} \end{aligned}$

wie die α den gegenseitigen Einflüssen Rechnung tragen und konstant sind, während e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Betreffen nun 2 und 3 die Ionen, 1 den undissoziierten Teil eines Elektrolyten, so herrscht im Gasraum das Dissoziationsgesetz

$$\frac{\pi_2 \cdot \pi_3}{\pi_1} = \text{konst.} = \frac{\pi_2^{\,2}}{\pi_1},$$

in der Lösung also,

$$\text{konst.} = \frac{c_2 \cdot c_3}{c_1} \cdot e^{-\alpha_1 c_1 - \alpha_{12} c_2 - \alpha_{13} c_3 + \alpha_2 c_2 + \alpha_{21} c_1 + \alpha_{23} c_3 + \alpha_3 c_3 + \alpha_{31} c_1 + \alpha_{32} c_2}.$$

Nun setzt Nernst gewisse dieser α-Größen einander gleich, $\alpha_{13} = \alpha_{31}$ $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ $\alpha_{23} = \alpha_{32}$ $\alpha_{13} = \alpha_{12}$, und so wird da $c_2 = c_3$,

14) . . . $\text{konst.} = \frac{c_2^{\,2}}{c_1} \cdot e^{2c_2 (\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) + c_1 (2\alpha_{12} - \alpha_1)}$

der Ausdruck des erweiterten Massenwirkungsgesetzes.

Für die Gefrierdepression wird

15) $\frac{\Delta}{E} = c_1 + 2\,c_2 + \frac{\alpha_1}{2} c_1^{\,2} + 2\,\alpha_{12} c_1 c_2 + c_2^{\,2} (\alpha_2 + \alpha_{23}),$

und für alle anderen Eigenschaften der Lösungen ergeben sich Gesetze mit analogen Erweiterungen.

Wie man sieht, enthält die zitierte Formel für das Dissoziationsgesetz nur 2 neue Konstanten.

Man kann die Frage aufwerfen, ob denn alle Lösungstheoreme durch die Erweiterung der Grundannahmen gleich stark betroffen

[1]) Nernst versteht darunter die sogenannte numerische Konzentration, d. h. die Anzahl Mol pro Mol Lösungsmittel. Wenn die spezifischen Volumina von Lösung und Lösungsmittel praktisch einander gleich sind, so besteht zwischen räumlicher und numerischer Konzentration Proportionalität.

werden. Dies braucht nun nicht notwendig der Fall zu sein. Denn die Formel für das Massenwirkungsgesetz nach Nernst lautet, wenn wenn wir α_1 und α_2 weglassen[1])

$$\text{konst.} = \frac{c_2^{\,2}}{c_1} \cdot e^{2\,c_2\alpha_{23} - 2\,\alpha_{12}(c_2 - c_1)},$$

für die Gefrierformel dagegen

$$\frac{\Delta}{E} = c_1 + 2\,c_2 + 2\,\alpha_{12}c_1c_2 + c_2^{\,2}\,\alpha_{23}.$$

Nehmen wir der Einfachheit wegen einmal beispielsweise den speziellen Fall $\alpha_{12} = \alpha_{23}$ an, so wird

$$\frac{\Delta}{E} = c_1 + c_2\,(2 + c_2\alpha_{12} + 2\,c_1\alpha_{12})$$

und

$$\text{konst.} = \frac{c_2^{\,2}}{c_1} \cdot e^{2\,\alpha_{12}c_1}$$

woraus hervorgeht, daß die Korrektion im ersten Falle wesentlich von c_2, im zweiten von c_1 abhängt, die beide ziemlich stark voneinander verschieden sein werden.

[Einfacher zeigt die Formel für Löslichkeit und Verteilung, daß für diese Erscheinungen nur α_{12}, nicht α_{23} in Frage kommt.]

Man kann hieraus bis zu einem gewissen Grade eine Rechtfertigung für das von Arrhenius und Jahn unter gleichzeitiger Verwerfung des unkorrigierten Massenwirkungsgesetzes gewählte Verfahren der Konzentrationsberechnung nach dem unkorrigierten Gefriergesetze ableiten. Denn die Korrektion für das Massenwirkungsgesetz hängt, wenn man $\alpha_{23} = 0$ setzt, von $c_2 - c_1$, die des Gefriergesetzes von $c_2 \times c_1$ ab, das Produkt ist, solange c_2 und c_1 noch nicht sehr nahe bis 1 gestiegen sind, bedeutend kleiner als die Differenz. Beispielsweise sei 1. $c_2 = 0{,}2$ $c_1 = 0{,}1$ $c_2 - c_1 = 0{,}2$ $c_2 \cdot c_1 = 0{,}02$; oder 2. $c_2 = 0{,}05$ $c_1 = 0{,}01$ $c_2 - c_1 = 0{,}04$ $c_2 \cdot c_1 = 0{,}0005$; oder 3. $c_2 = 1$ $c_1 = 0{,}4$ $c_2 - c_1 = 0{,}6$ $c_2 \cdot c_1 = 0{,}4$.

Berechnen wir die beiden ersten Beispiele mit Annahme eines Wertes $\alpha_{12} = 2$. Es wird

$$1.\ \frac{c_2^{\,2}}{c_1} = \frac{0{,}2^2}{0{,}1}\ 0{,}40$$

$$\frac{c_2^{\,2}}{c_1} \cdot e^{-2\,\alpha_{12}(c_2 - c_1)} = 0{,}40 \cdot 0{,}67 = 0{,}27$$

$$c_1 + 2\,c_2 = 0{,}50 \quad c_1 + 2\,c_2 + 2\,\alpha_{12}c_1c_2 = 0{,}50 + 0{,}08 = 0{,}58$$

[1]) Vergl. dazu S. 48.

2. $\frac{c_2^2}{c_1} = \frac{0{,}05^2}{0{,}01} = 0{,}25 \quad \frac{c_2^2}{c_1} \cdot e^{-2\alpha_{12}(c_2-c_1)} = 0{,}25 \cdot 085 = 0{,}21$

$c_1 + 2\,c_2 = 0{,}110 \quad c_1 + 2\,c_2 + 2\,\alpha_{12} c_1 c_2 = 0{,}11 + 9{,}002 = 0{,}112.$

Man sieht, daß die Massenwirkungsformel bedeutend empfindlicher ist, und daß diese Verschiedenheit mit wachsender Verdünnung zunimmt.

Man darf im übrigen mit gutem Grunde annehmen, daß die Größenordnung der neuen Konstanten verschieden ist, und daraus ergeben sich wieder gewisse Vereinfachungen, immerhin bleibt die Rechnung mühsam genug[1]). Die α_1 resp. α_2 und α_3 sind gegen die anderen vermutlich klein, sie sind der Ausdruck der „Einwirkung" jeder Stoffart auf sich selbst; α_{12} entspricht der „Aussalzwirkung", die in letzter Zeit vielfach untersucht worden ist. α_{23}, die Einwirkung der Ionen aufeinander, kann man, da ja der subjektiven Auffassung vorläufig völlig freier Raum bleibt, entweder als eine rein elektrostatische Wirkung denken, die sich dann als eine für alle Ionen gleiche Konzentrationsfunktion darstellen würde, oder ebenso wie die beiden anderen Arten als abhängig von der Stoffart.

Indessen ist man über die vermutliche relative Größe dieser Konstanten noch nicht einig.

Daß, wie eben bemerkt, α_1 (und wahrscheinlich auch α_2 und α_3) klein sein werden, folgt aus dem Umstande, daß Lösungen mit sehr wenig Ionen oft bis in ziemlich hohe Konzentrationen hinein den Grenzgesetzen folgen. Auf die Wichtigkeit der α_{12} (und α_{13}) hat Arrhenius schon seit langer Zeit hingewiesen. Bereits in seiner oben zitierten Polemik gegen Noyes behauptete er, daß der osmotische Druck des undissoziierten Teiles durch die Ionen modifiziert werde, und später[2]) hat er dies näher ausgeführt. Indem er das Massenwirkungsgesetz für die Lösung, auf osmotische Drucke bezogen, annimmt, auf dessen Gültigkeit für Konzentrationen aber verzichtet, setzt er mindestens eine Konzentration ihrem zugehörigen Partialdrucke nicht proportional. Er nimmt vielmehr an, daß diese Proportionalität für den undissoziierten Teil nicht besteht, während er sie bezüglich der Ionen

[1]) Vergl. Goebel, Z. phys. Ch. **42**, 59, 1903, der sich die Mühe gemacht hat, die α auf 4 Stellen zu berechnen, während die Genauigkeit der von ihm benutzten Experimente eine Auswertung der α allerhöchstens auf 10 bis 20 % ihres Betrages gestattet. Vergl. dazu Sackur, Z. f. Elektr. **8**, 940, 1902.

[2]) Z. phys. Ch. **31**, 197; 1899. Nach dieser Abhandlung (S. 218 u. 222) scheint er die α_{12} als die einzigen wesentlichen Korrektionen anzusehen. Vergl. auch H. Euler, Z. phys. Ch. **29**, 609, 1899.

anscheinend gelten lassen will. Diese Annahme ist als eine spezielle Form der allgemeineren und, rein theoretisch betrachtet, jedenfalls richtigeren Nernstschen zu betrachten, nach welcher völlige Reziprozität besteht, und sie gestattet eine sehr bequeme Art der Bestimmung, denn man kann nach ihr die Ionenkonzentrationen einfach aus Leitfähigkeiten ermitteln, erhält den Rest aus der Differenz und kann dann unmittelbar damit aus den Ergebnissen für je zwei Konzentrationen die fehlenden Unbekannten: Dissoziationskonstante und Korrektionsgröße für die Aenderung des Partialdruckes des undissoziierten Teiles, berechnen[1]). Sie ist auch vielleicht weniger willkürlich als man a priori annehmen könnte. Denn gerade für die Realität und für die praktische Beträchtlichkeit dieser α_{12}-Größen liegen nicht nur Andeutungen, sondern sogar quantitative Beweise vor. Sie sind, wie schon erwähnt, der zahlenmäßige Ausdruck der sogenannten Aussalzungserscheinungen.

Im Gegensatze zu dieser Ansicht stand eine Zeitlang die von Jahn[2]) geäußerte, der sich auf die Nernstschen α_{23}, also die Wirkung der Ionen aufeinander, beschränkte, später aber die Nernstsche Annahme als allgemeiner anerkannte und seine Formeln demgemäß erweiterte[3]).

Diese Formeln stimmen im wesentlichen mit den Entwicklungen Nernsts überein. Die Abhandlung erfordert aber eine erneute Besprechung, hauptsächlich darum, weil gewisse Sätze den Eindruck erwecken, als schreibe der Verfasser seinen Formeln eine allgemeinere Bedeutung als den von Nernst entwickelten zu, während sie diese nach Lage der Sache nicht haben können.

Jahn geht aus von den Gleichungen Plancks, welche den Gesamtenergiegehalt und das Gesamtvolum einer ideal verdünnten Lösung als lineare Funktion der vorhandenen Stoffarten darstellen, wobei die Menge eines Stoffes, des Lösungsmittels, groß gegen die der anderen ist. Die rechnerische Behandlung Plancks, welche auf die Entropiefunktion $d\,\Phi = d\left(S - \frac{U + pV}{T}\right)$ begründet ist, behält Jahn bei.

Handelte es sich um gasförmige Phasen, so würde man in diesem Ansatze die Annahme der Theoreme von Boyle und Dalton erkennen. Nun bezieht Planck seine Formeln ausdrücklich auch auf tropfbar flüssige Gemenge, es müssen also auch für diese analoge Sätze gelten und dies sind der Satz vom osmotischen Drucke nach

[1]) Vergl. dazu Arrhenius, Z. phys. Ch. **31**, 217, 1899.
[2]) Z. phys. Ch. **37**, 490, 1901.
[3]) Ebenda **41**, 257, 1902.

Pfeffer und das auf die gleiche Eigenschaft bezogene Gesetz von Dalton. Koexistiert eine Lösung mit ihrem Dampfe im Gleichgewicht, so folgt aus den beiden Voraussetzungen eine Beziehung für die Partialdrucke der in beiden Phasen enthaltenen Stoffe, die notwendigerweise die Form des Absorptionsgesetzes von Henry hat (resp. Dalton), wie das auch Planck ausgeführt hat. Statt also den Satz von Pfeffer aus denen von Boyle und Henry, resp. den Partialdrucksatz von Dalton für die Lösung aus diesem für die Gasphase angenommenen und dem Henryschen abzuleiten, kann man auch umgekehrt vorgehen. Das ist auch wiederholt hervorgehoben worden.

Wenn es sich aber darum handelt, dem Nichtzutreffen einer Konsequenz dieser Beziehungen, des Verdünnungsgesetzes, dadurch Rechnung zu tragen, daß man die eine davon modifiziert, so ist, da die Wahl, wie schon gesagt wurde, durchaus nach Belieben getroffen werden darf, nicht einzusehen, inwiefern eines der neu zu gewinnenden Formelsysteme sich vor den anderen irgendwie prinzipiell durch größere Allgemeinheit auszeichnen sollte[1]).

Die einfachen Formeln Plancks[2]) für Gesamtenergie U und Gesamtvolum V eines Systems lauten bekanntlich

16) . . . . $$\begin{aligned} U &= n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots \\ V &= n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{U}{n_0} &= u_0 + \frac{n_1}{n_0} u_1 + \frac{n_2}{n_0} v_2 + \ldots \\ \frac{V}{n_0} &= v_0 + \frac{n_1}{n_0} v_1 + \frac{v_2}{n_0} v_2 + \ldots \end{aligned}$$

wo die n Molzahlen und die u und v Partialenergien resp. Partialvolumina bedeuten. Die Indizes 0 beziehen sich auf das Lösungsmittel, und n_0 ist also für ideal und für mäßig verdünnte Lösungen konstant und groß gegen die anderen n.

Nimmt man eine kompliziertere Form mit Berücksichtigung „gegenseitiger Beeinflussung“ an, so kann man schreiben:

17) . . . $$\begin{aligned} \frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + \ldots + u_{11} \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 \\ + 2 u_{12} \frac{n_1}{n_0} \cdot \frac{n_2}{n_0} + u_{22} \left(\frac{n_2}{n_0}\right)^2 + \ldots \end{aligned}$$

---

[1]) Vergl. Arrhenius, Z. phys. Ch. **9**, 332, 1892; Sand, Z. phys. Ch. **36**, 499, 1901; Planck, Z. phys. Ch. **9**, 636, 1892.

[2]) Thermodynamik, S. 212 ff.

wo die Indizes analog den oben gegebenen Nernstschen α-Bezeichnungen zu verstehen sind.

Nun verzichtet Jahn durch die Einführung der quadratischen Glieder (die bereits Planck vorgesehen hatte), in die Formeln für Gesamtenergie und Gesamtvolum der Lösung auf die Linearität der Beziehung dieser Größen zur Konzentration, mithin auf den Satz von Pfeffer, und wenn man für mäßig verdünnte Lösungen den Daltonschen Summensatz auf Konzentrationen bezieht, muß dieser lauten: Der (osmotische) Totaldruck ist nicht mehr wie bei idealer Verdünnung proportional der Summe der Konzentrationen, sondern gleich einer anderen Funktion derselben. Behält man nun außerdem den Satz von Henry bei, so muß der Daltonsche Satz auch für die zugehörige Gasphase entsprechend verändert werden; will man auf das ideale Verhalten der Gasphase nicht verzichten, so muß das einfache Henrysche Gesetz modifiziert werden, weil ja beide Phasen durch die Koexistenzbedingung, die einen Verteilungssatz enthalten muß, zwangläufig miteinander verbunden sind. Das letzte ist aber gerade dasjenige, was Nernst durchgeführt hat, und es handelt sich bei beiden besprochenen Theorien nur um formale Unterschiede.

Man kann aber auch anders vorgehen. Die bisher gemachten Ausführungen setzen die Gültigkeit des Satzes von Boyle für den Gasraum voraus, es besteht aber, rein theoretisch betrachtet, kein Hindernis, eine andere Zustandsgleichung zu benutzen. Hält man z. B. an dem Henryschen Theorem fest, so ergibt sich, daß die Einführung der Gleichung von van der Waals für den Gasraum eine entsprechende Veränderung des Satzes von Pfeffer bedingt, und diese Kombination eröffnet einen neuen Weg, der auch bereits beschritten worden ist. Es kommt hier besonders eine Abhandlung van Laars[1]) in Betracht, in welcher weit schärfer, als dies von Jahn geschehen, gegen die von Nernst gewählte Betrachtungsweise Stellung genommen wird. van Laar stellt die Behauptung auf, daß der einzige Weg, zu einer exakten Theorie nicht ideal verdünnter Lösungen zu gelangen, in der Anwendung des thermodynamischen Potentials oder anderer äquivalenter Funktionen bestehe. Nur so könne in Verbindung mit einer Zustandsgleichung[2]) eine exakte Lösung des Problems gegeben werden. Die Einführung des osmotischen Druckes könne dies nicht

[1]) Arch. Teyler (2) 8, 1903.

[2]) Im Originale nicht gesperrt gedruckt.

leisten, da er eine sekundäre Größe und nur dann gegeben sei, wenn man das thermodynamische Potential kenne.

Es wird dann unter Hinweis darauf, daß auch die van der Waalssche Gleichung auf völlige Exaktheit und Allgemeingültigkeit nicht Anspruch machen könne, und daß, selbst davon abgesehen, die Konstanten dieser Formeln nicht bekannt seien [1]), die Einführung einer Zustandsgleichung ersetzt durch die Reihenentwicklung derjenigen Formel, welche die Beziehung zwischen Konzentration und Aenderung des thermodynamischen Potentials des Lösungsmittels betrifft. Zum Argumente dieser Reihe wird mit Rücksicht auf Elektrolyte die mit dem van t'Hoffschen Faktor i multiplizierte Konzentration gewählt, und auf dieser Grundlage baut sich die weitere Rechnung auf [2]).

Man wird in diesem Verfahren eine völlige Analogie, wenn auch wegen der Verschiedenheit der benutzten Funktionen nicht Identität mit dem von Jahn resp. Planck gewählten erkennen. Es ergibt sich aber auch weiter, daß gegen die Behauptung, die Benutzung des Begriffes vom osmotischen Drucke gestatte nur eine weniger allgemeine Behandlung, der gleiche Einwand erhoben werden muß wie früher gegen Jahns Auffassung. Eine lineare Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials von der Konzentration kommt überein mit einer linearen Beziehung zum osmotischen Drucke, also dem Grenzfalle ideal verdünnter Lösung. Führt man Glieder der zweiten und höherer Ordnung für die Konzentration ein, so bedeutet dies ein Aufgeben der Proportionalität zwischen Konzentration und Partialdruck, im übrigen braucht nichts geändert zu werden. Da nun schon ausgeführt wurde, mit welchen Modifikationen der van t'Hoffschen Entwicklungen diese Erweiterung korrespondieren würde, so darf umgekehrt geschlossen werden: Die Beibehaltung des Theorems von Boyle (sowie eventuell des von Gay-Lussac) und nötigenfalls des Daltonschen Partialdrucksatzes für die Dämpfe gelöster Stoffe führt unter Benutzung des (nach Nernst oder in anderer Weise) erweiterten Absorptionsgesetzes zu Formeln für den Zustand einer (mäßig verdünnten) Lösung, die den von van Laar für das thermodynamische Potential resp. von Jahn unter Benutzung einer Entropiefunktion erweiterten

[1]) Vergl. hierzu Schilling, Progr. d. k. k. Staatsoberrealschule zu Olmütz 1894, der die van der Waalsschen Gleichungen benutzt hat.

[2]) Analog verfährt Godlewski bei der Berechnung von Konzentrationsketten ohne Ueberführung (Bull. Ac. Cracovie 1902, 146).

Gleichungen gleichwertig und von theoretisch gleichem Gültigkeitsbereiche sind [1]).

Demnach darf die Frage, ob man zur Erweiterung der Gesetze ideal verdünnter Lösungen auf mäßig verdünnte sich einer thermodynamischen Funktion (Potential, Energie u. s. f.) zu bedienen hat oder auch mit Dampfdrucken der gelösten Stoffe operieren darf, lediglich unter dem Gesichtspunkte der Zweckmäßigkeit Beurteilung finden. Eine Entscheidung darüber wird sich schwer geben lassen und soll auch hier nicht gefällt werden.

Ganz ähnlich liegt die Sache bei den Ansätzen, welche Bredig [2]) und Noyes [3]) gemacht haben.

Noyes stellte unter Benutzung der Zustandsgleichung von van der Waals eine Formel auf, welche die für konzentrierte Lösungen von Nichtelektrolyten beobachtete Nichterfüllung des Raoult-van t'Hoffschen Gefriergesetzes theoretisch begründen sollte. Sie kam darauf hinaus, daß der osmotische Druck nicht

$$p = \frac{\text{konst.}}{v},$$

sondern

$$18) \quad \ldots\ldots\ldots \quad p = \frac{\text{konst.}}{v - d}$$

gesetzt wurde. Diese Volumkorrektion d berechnete Noyes für jede Lösungsserie desselben Stoffes in demselben Lösungsmittel aus den Beobachtungen, indem er je zwei Einzelwerte kombinierte. Daß diese Formel sich den Tatsachen anpaßt, darf in Anbetracht der gewählten Berechnungsweise nicht Wunder nehmen, umso weniger, als die Unterschiede von pv und $p(v - d)$ überhaupt nicht groß sind. Eine „Erklärung" der Abweichungen von den Grenzgesetzen bringt die Formel

---

[1]) Eigentlich bedarf dieser Satz gar keiner ausführlichen Begründung, und wenn nicht Ansichten wie die von van Laar vertretene immer noch gelegentlich wiederkehrten, könnte man sich mit dem Hinweise darauf begnügen, daß das Formelsystem der reinen Thermodynamik zu einer Theorie der Lösungen nur unter Einführung gewisser neuer Annahmen führen kann, wie das oft genug, z. B. von Luther, Z. phys. Ch. **22**, 85, 1897, Planck, Z. phys. Ch. **41**, 212, 1902, Sand, Z. phys. Ch. **36**, 499, 1901 betont wurde. Daraus geht allein schon die theoretische Gleichwertigkeit der verschiedenen vorhandenen Ansichten hervor.

[2]) Z. phys. Ch. **4**, 444, 1889.

[3]) Z. phys. Ch. **5**, 53, 1890.

nicht, sie zeigt nur, daß man den Anomalien durch Anbringung einer Volumkorrektion Rechnung tragen kann [1]).

Sehr nahe verwandt den Ableitungen von Nernst (resp. Jahn und van Laar) ist der Gedankengang, dessen sich van der Waals [2]) in mehreren schon etwas älteren Abhandlungen bedient. Um diese Verwandtschaft und die anderseits vorhandenen Verschiedenheiten klar hervortreten zu lassen, wird es genügen, die Hauptsätze kurz zusammenzustellen, nach denen die Rechnung geführt ist, resp. zu welchen die Rechnung führt. van der Waals benutzt die thermodynamischen Funktionen des Potentials und der freien Energie; er stellt die allgemeinen Formeln für die Größe des Druckes bei koexistenten Phasen von Gemischen auf und beschränkt die Untersuchung zunächst auf Fälle, in denen auf die eine (Dampf-) Phase die Gasgesetze angewendet werden dürfen. Der Totaldruck stellt sich dar als eine Summe von Partialdrucken, diese entsprechen aber für die Lösung nicht genau denjenigen, welche im einfachen Falle eines Gemisches idealer Gase auftreten, sondern sie enthalten noch den Einfluß der Stoffarten aufeinander, einen Einfluß, der von van der Waals als eine Anziehung der Molekeln aufeinander verstanden wird. Die Partialdrucke selbst sind proportional der Konzentration jedes Stoffes (nach van der Waals der „Anzahl der Molekeln"). Während man sich also nach der früher (Seite 42) erwähnten Ansicht das Daltonsche Partialdruckgesetz für Lösungen in der Formel 19) vorstellt, in der p_a, p_b, p_c drei Partialdrucke bedeuten und die entsprechenden Konzentrationen mit c_a, c_b, c_c bezeichnet sind,

$$19) \quad \ldots\ldots\ldots \quad P = p_a + p_b + p_c,$$

$$20) \quad \ldots\ldots\ldots \quad \begin{cases} p_a = f(c_a), \\ p_b = f(c_b), \\ p_c = f(c_c), \end{cases}$$

setzt van der Waals an die Stelle von 20) die Proportionalitätsbeziehungen

$$21) \quad \ldots\ldots\ldots \quad \begin{aligned} (p_a)_{bc} &= K \,.\, (c_a)_{bc}, \\ (p_b)_{ac} &= K \,.\, (c_b)_{ac}, \\ (p_c)_{ab} &= K \,.\, (c_c)_{ab}, \end{aligned}$$

[1]) Vergl. weiter die Anmerkungen von Sackur, Z. phys. Elektr. 8, 940, 1902 zu dem Aufsatze von Goebel (s. o.), sowie Abegg, Z. phys. Ch. 15, 209, 1894.

[2]) Z. phys. Ch. 5, 133, 1890; 8, 188 u. 215, 1891.

in denen die zweiten Indizes auf die gegenseitige Beeinflussung hinweisen, so daß

22) $P = (p_a)_{bc} + (p_b)_{ac} + (p_c)_{ab} = K \cdot [(c_a)_{bc} + (c_b)_{ac} + (c_c)_{ab}]$.

Die gegenseitige Beeinflussung wird wie bei Nernst u. a. als Korrektur erster Ordnung behandelt, mithin die für ideale Verdünnung geltende Linearformel durch eine quadratische ersetzt. Die Zurückführung auf Anziehung von Molekeln bringt es mit sich, daß die Korrekturgrößen von den Dimensionen der Größen a und b der bekannten van der Waalsschen Zustandsgleichung sind. Für ein Gemisch gehen diese Größen in Funktionen der Natur und Konzentration aller Komponenten über. Die dafür benutzten Formeln sind bezüglich der Konzentrationen symmetrisch gebaute Funktionen zweiten Grades und brauchen hier nicht wiedergegeben zu werden. Man erkennt aber die erhebliche Komplikation der Formeln, welche der Verzicht auf das Gesetz von Boyle mit sich bringt.

Für den Fall des Gleichgewichtes der elektrolytischen Dissoziation treten Größen auf, welche, in der Sprache dieser Theorie, der Anziehung zwischen den Molekeln des undissoziierten Salzes, zwischen diesen und den Ionen, den Ionen unter sich und mit dem Lösungsmittel Rechnung tragen. Man erkennt hier sehr deutlich einen wesentlichen Unterschied gegen die Theorie von Nernst resp. Jahn; er besteht darin, daß van der Waals sich nicht von Anfang an auf ideal und mäßig verdünnte Lösungen beschränkt, sondern beliebig konzentrierte betrachtet. Die Analogie tritt aber wieder in ihre Rechte, wenn der Einfluß des Lösungsmittels konstant gesetzt wird. In letzter Reihe ist noch hervorzuheben, daß van der Waals die elektrolytische Dissoziation zur Anziehung zwischen Lösungsmittel und Ion, also zur Hydratierung, in Beziehung setzt [1]).

Wir wollen an dieser Stelle noch einiger anderer theoretischer Ansätze Erwähnung tun.

Die sogenannte Veränderung der dissoziierenden Kraft des Wassers durch das Salz, welche schon in älteren Arbeiten [2]) zur Erklärung be-

[1]) Diese Annahme hat bekanntlich auch sonst eine Rolle gespielt. Außer der zitierten Stelle und anderen später zu erwähnenden sind vielleicht noch die Abhandlungen von Barmwater, Z. phys. Ch. **28**, 115, 1899, Ciamician, Z. phys. Ch. **6**, 403, 1890 u. Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 297, 1893 zu nennen.

[2]) Schon Noyes hatte eine Verstärkung der Dissoziation des Wassers durch Salzzusatz vermutet (Z. phys. Ch. **9**, 614, 1892), später aber diese Ansicht widerrufen (Z. phys. Ch. **12**, 163, 1893).

obachteter Anomalien herangezogen worden war und besonders in Arbeiten von Arrhenius[1]) u. a. als „Verstärkung der Dissoziation schwacher Säuren durch Salzzusatz“ experimentell behandelt wurde, suchten verschiedene Forscher theoretisch zu erklären. Roloff[2]) stellt an die Spitze seiner Ableitung die These: „Ein Lösungsmittel dissoziiert umso stärker, je stärker es selbst in Ionen zerfallen ist[3]).“ Nun ist für ein Salz

$$K = \frac{\gamma^2}{1-\gamma} \cdot c,$$

für Wasser (in großem Ueberschusse)

$$L = \frac{\beta^2}{1-\beta} \cdot c' = c'\beta^2 = \beta^2 \cdot \text{konst.},$$

es ist nun zufolge der neuen Annahme:

$$K = K_0 \cdot \beta \quad \text{und} \quad L = L_0 \cdot \gamma \cdot c,$$

mithin wird:

$$K = K_0 \cdot \sqrt{\frac{L}{\text{konst.}}} = K_0 \sqrt{\frac{L_0 \gamma c}{\text{konst.}}},$$

oder

$$K = \sqrt{\gamma c} \cdot \text{konst.} = \frac{\gamma^2}{1-\gamma} \cdot c,$$

also

$$\frac{\gamma^2 c}{(1-\gamma)\sqrt{\gamma c}} = \frac{(\gamma c)^3}{(1-\gamma)^2 c^2} = \text{konst.},$$

d. h. man erhält eine modifizierte Gestalt des Verdünnungsgesetzes und zwar dieselbe, welche van t'Hoff[4]) durch eine Umformung der von Rudolphi[5]) vorgeschlagenen empirischen Formel gewonnen und mit den Leitfähigkeitsdaten in Uebereinstimmung gefunden hatte.

Gegen diese Ableitung Roloffs hat Abegg[5]) mit Recht eingewendet, daß sie den Tatsachen widerspricht, denn eine Veränderlichkeit der Dissoziation des Wassers durch Salzzusatz hat man bisher noch nicht gefunden, wohl aber das Gegenteil.

---

[1]) Z. phys. Ch. **1**, 110, 1887; **4**, 226, 1889; **31**, 197, 1899.

[2]) Z. f. angew. Ch. 1902, Heft 22—24.

[3]) Dieser Satz steht in gewisser Beziehung in der Ansicht von J. J. Thomson und von Nernst, daß die dissoziierende Kraft eines Mediums dessen Dielektrizitätskonstante proportional ist.

[4]) Z. phys. Ch. **18**, 300, 1895.

[5]) Z. phys. Ch. **17**, 385, 1895.

[6]) Diese Sammlung Band 8, Heft 5/7, Seite 88.

Die gleiche Form des Verdünnungsgesetzes kann zu stande kommen, wenn eine Komplexbildung vorliegt. Ein Elektrolyt MA, dessen eines Ion $M^{\cdot}$ quantitativ zu $M_2^{\cdot\cdot}$ kondensiert ist, der also keine Ionen $M^{\cdot}$ liefert, ergibt

$$2MA = 2A' + M_2^{\cdot\cdot}$$

$$\frac{C_{M_2^{\cdot\cdot}} \cdot C^2_{A'}}{C^2_{MA}} = \text{konst.}$$

und, da

$$C_{M_2^{\cdot\cdot}} = {}^1/_2 C_{A'},$$

$$\frac{C^3_{M^{\cdot\cdot}}}{C^2_{MA}} = \text{konst.}^1).$$

Diese Ableitung der van t'Hoffschen Formel kann höchstens in ganz speziellen Fällen auf Tatsachen begründet werden. Formal betrachtet, entspricht sie dem Schema $Ba(NO_3)_2 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2NO_3$, wenn $Ba^{\cdot\cdot}$ als ein komplexes Ion aufgefaßt wird.

v. Steinwehr[2]) drückt im Anschlusse an Tammanns[3]) Ansichten und Experimente über den Binnendruck von Lösungen die Korrektion des Massenwirkungsgesetzes als Funktion der durch Elektrolyte hervorgerufenen Volumverkleinerung einer Lösung, der „Elektrostriktion", aus. Die Dissoziationsformel lautet nach ihm:

$$K = \frac{\left(c_2 \cdot \frac{dc_2}{dp}(p_1 - p_0)\right)}{c_1 + \frac{dc_1}{dp}(p_1 - p_0)} = \frac{\alpha + \frac{d\alpha}{dp}(p_1 - p_0)}{1 - \alpha + \frac{d\alpha}{dp}(p_1 - p_0)} \cdot \frac{1}{v},$$

wo $p_1 - p_0$ die durch den Elektrolyten bewirkte Aenderung des Binnendrucks bedeutet (und der äußere Druck als konstant betrachtet wird). Die zur Berechnung nötigen Zahlen sind vorhanden, und ihre Benutzung ergibt eine im Vergleich zu der unkorrigierten bedeutend weniger mit der Verdünnung veränderliche Größe K.

---

[1]) Morgan und Kanolt (Z. phys. Ch. **48**, 365, 1904) leiten diese Formel unter der Voraussetzung ab, daß eine partielle Hydratation vorhanden sei. Wie man sieht, hat diese Annahme mit der Formel nichts zu tun, demnach gestattet die etwa gefundene Erfüllung der Formel keinen Schluß auf die Gegenwart eines Hydrates. Die Autoren haben den noch immer wiederkehrenden Fehler begangen, mit Hilfe der Gesetze verdünnter Lösungen auf Verbindungen mit dem Lösungsmittel zu schließen, ohne zu beachten, daß sie dessen Menge als konstant angenommen haben.

[2]) Z. f. Elektr. **7**, 685, 1901; vergl. dazu Sackur, Z. phys. Ch. **38**, 160, 1901.

[3]) Z. phys. Ch. **11**, 676, 1893; **13**, 174, 1894; **14**, 433, 1894; **17**, 620 u. 725, 1895; **23**, 13, 1897; **27**, 457, 1898; Wied, Ann. **69**, 767, 1899.

v. Steinwehr rechnet nur mit räumlichen Konzentrationen und berücksichtigt die Partialdrucke nicht, daher bleibt die Wahl der Beziehung zwischen Konzentration, Partial- und Totaldruck und deren Verhältnissen zu den Drucken der Gasphase frei.

Es ist übrigens nicht wahrscheinlich, daß die Veränderung des Binnendruckes mit der „Elektrostriktion" proportional geht.

c) Chemische Bedeutung der neuen Korrektionsgrößen. Komplexe und Hydrate.

Die verschiedenen Systeme korrigierter Formeln für mäßig verdünnte Auflösungen führen zu neuen Konstanten, die, wenn man später zu einer allgemeinen Theorie der Lösungen übergehen wird, vielleicht zu Variablen aufgelöst werden müssen. Eine unmittelbar einleuchtende Bedeutung haben sie bei Nernst, der mit dem äußerst anschaulichen Begriffe des Druckes operiert, und stellen sich dort dar als Ursachen, welche die Partialdampfdrucke verändern. Ihre Dimension ist die einer reziproken Konzentration, und zwar, da Nernst mit numerischen Konzentrationen rechnet, die einer Anzahl Mol Lösungsmittel pro Mol Salz.

Diesen zunächst rein formalen Korrektionsgrößen kann man nun je nach dem Standpunkte, welchen man einnimmt, bestimmte Bedeutungen zuschreiben. Molekulartheoretisch betrachtet lassen sie sich als Anziehungen qualifizieren, anderseits hat man auch von elektrostatischen Wirkungen, von „Aenderung des Lösungsmittels" u. a. gesprochen. Die Annahme einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem als Grund der Ungültigkeit der van t'Hoffschen Sätze ist gelegentlich [1]) als „Irrtum" bezeichnet worden. Man kann dem nur mit einer Einschränkung zustimmen. Eine solche „Wechselwirkung" irgend welcher Art darf man wohl ganz allgemein annehmen, sowohl für konzentrierte als für verdünnte Lösungen. Wenn aber behauptet wird, daß ein Unterschied des Verhaltens zwischen konzentrierten und verdünnten Lösungen aus einer „Wechselwirkung" nicht erklärt werden könne, weil eine solche ja auch bei ideal verdünnten Lösungen vorhanden sei, so ist dagegen zu bemerken, daß hier nicht das Vorhandensein einer solchen Wechselwirkung von Bedeutung ist, sondern deren Beziehung zur Konzentration. Die van t'Hoffschen Grenzgesetze beruhen ja doch wesentlich mit darauf, daß diese Wechselwirkung, wenn man sie annimmt, für verdünnte Lösungen als

[1]) Z. phys. Ch. **41**, 260, 1902.

unabhängig von der Masse des Lösungsmittels betrachtet wird. Wenn dieses wichtige Fundament der Lösungstheorie nicht von Anfang an als Bedingung oder besser gesagt als Definitionsbestandteil eingeführt worden wäre, so hätte man niemals nachweisen können, daß die van t'Hoffschen Grenzformeln in ihrer ursprünglichen Fassung über Verbindungen mit dem Lösungsmittel keine Auskunft geben, und eine Verquickung mit der Hydrattheorie in ihrer älteren Form wäre die sichere Folge gewesen. Es ist aber zweifellos zulässig, für gewisse Konzentrationen auf diese Annahme zu verzichten, und dann darf die „Wechselwirkung" zwischen Lösungsmittel und Gelöstem als Funktion des Mischungsverhältnisses gedacht und mit vollem Rechte zur Erklärung der Ungültigkeit der van t'Hoffschen Gesetze herangezogen werden. Die Unzulässigkeit dieser Annahme muß auf ideal und mäßig verdünnte Lösungen beschränkt bleiben, und ein „Irrtum" ist hier überhaupt ausgeschlossen, weil es sich lediglich um eine Definition handelt und es niemand verwehrt werden kann, etwa eine halbnormale Lösung von Kaliumjodid, die nur ca. 90 % ihres Gewichtes Wasser enthält, aus der Kategorie verdünnter Lösungen auszuscheiden, und die „Wechselwirkung" zwischen KJ und H_2O als Konzentrationsfunktion anzusehen, wenigstens so lange bis die beobachteten Anomalien anderweit befriedigende Erklärung gefunden haben.

Während nun die „Einwirkung" der gelösten Stoffe aufeinander resp. ihre „gegenseitige Anziehung", oder wie man sonst sagen will, vielfach mit dem Begriffe der Komplexbildung behandelt wurde und dadurch auch befriedigende Erklärung zum Teil im Rahmen der van t'Hoffschen Sätze gefunden hat, zum Teil vielleicht mit Hilfe der erweiterten Theorie finden wird — ein Punkt, der hier nicht weiter berührt werden soll —, begeben wir uns mit der Annahme einer Konzentrationsveränderlichkeit dieser „Wechselwirkung" mit dem Lösungsmittel in das Gebiet der konzentrierten Lösungen, für welches also die Assoziation zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe experimenteller Prüfung zugänglich wird. Die Annahme einer solchen Assoziation, für wässerige Lösungen also Hydratation, ist schon oft gemacht und in speziellen Fällen mit mehr oder minder gewichtigen Gründen verteidigt worden. Da die ganze Frage, über deren Zulässigkeit ein Zweifel wohl nicht bestehen kann, noch nicht spruchreif ist, so seien hier nur einige Arbeiten der letzten Jahre erwähnt[1]).

[1]) Diese Frage ist zwar schon in einem Hefte dieser Sammlung behandelt worden, sie kann aber hier nicht ganz übergangen werden, zumal seitdem die Literatur gewachsen ist.

Nernst, Lotmar, Garrard und Oppermann[1]) haben aus der Untersuchung der Diffusion und elektrischen Ueberführung von Elektrolyten in wässeriger Lösung nach dem auch von den gleich zu erwähnenden Autoren angewandten Prinzip des Zusatzes eines dritten Stoffes zur Lösung den Schluß gezogen, daß eine wenn auch geringfügige Hydratation mindestens eines Ions vorhanden ist.

Analoge Versuche haben Lobry de Bruyn[2]) sowie Morgan und Kanolt[3]) angestellt; die letztgenannten kamen zu einem positiven Resultat, derart, daß die Ueberführung von $AgNO_3$ in Pyridin-Wasser und von $Cu(NO_3)_2$ in Alkohol-Wasser die Zusammensetzung des Lösungsmittels an den Elektroden änderte.

Man könnte gegen diese sämtlichen Versuche, insbesondere gegen die Ueberführungsexperimente, einwenden, daß sie die Verbindung mit Wasser nicht zwingend zu beweisen vermögen, weil, wenn eine Aenderung in der Zusammensetzung der Lösung an den Elektroden gefunden wird, dies entweder durch Wanderung des Wassers mit dem einen oder des dritten Stoffes in Verbindung mit dem anderen Ion erklärt werden könne. Das ist im allgemeinen wohl richtig. Aber einmal läßt sich durch Veränderung des dritten Stoffes eine Möglichkeit zur Prüfung der Frage schaffen, ob die Konzentrationsverschiebung des gemischten Mediums cet. par. unabhängig von der Qualität des dritten Stoffes ist, was sie kaum sein könnte, wenn dieser mit einem Ion verbunden wäre, anderseits hat man auch ohne diesen Beweis, der ja durchaus nicht immer positiv auszufallen braucht, ebensoviel Recht auf Hydrate als auf andere Verbindungen zu schließen.

Andere Experimente stützten sich auf die kryoskopische und die ebullioskopische Methode. Lobry de Bruyn und Jungius[4]) untersuchten die Siedepunktsänderung von Methylalkohol durch wasserfreies und hydratiertes $NiSO_4$, und schlossen, daß ein Teil des Hydrates in der Lösung bestehen bleibe.

Bruni und Manuelli[5]) fanden durch Vergleichung der Gefrierdepressionen, welche Salze im Zustande des Hydrates und des Anhydrides in Urethan und Acetamid bewirken, daß ein Teil des Hydratwassers gebunden bleibt; ein Befund, der in völliger Analogie zu der Addition eines Stoffes an ein Salz in wässeriger Lösung steht.

---

[1]) Nachr. Gött. Akad. 1900, 68—89.
[2]) Rec. Pays-Bas **22**, 430, 1903.
[3]) Z. phys. Ch. **48**, 365, 1904.
[4]) Rec. Pays-Bas **22**, 421, 1903.
[5]) Z. f. Elektroch. **10**, 601, 1904.

Aus der starken Temperaturempfindlichkeit des Teilungskoeffizienten von gewissen Stoffen, speziell Aminen, zwischen Wasser und einem anderen Medium schlossen Hantzsch und Sebaldt[1]) sowie Hantzsch und Vagt[2]) auf die Existenz von Hydraten in der Wasserphase. Der Beweis ist nicht zwingend, sondern macht den Schluß nur wahrscheinlich. Der von den Autoren weiter gezogene Schluß, daß die zum Teil gefundene Abhängigkeit des Teilungsverhältnisses von der Konzentration bei konstanter Temperatur ebenfalls durch Bildung von Hydraten verursacht sei, darf nur dann als zulässig gelten, wenn die aktive Menge des Wassers nicht mehr konstant und groß gegen die des gelösten Stoffes ist.

Nun handelt es sich aber bei der von Hantzsch und seinen Mitarbeitern gefundenen Veränderlichkeit des Teilungskoeffizienten um Konzentrationen, die meist erheblich unterhalb 0,1 Normalität liegen. Wenn also hier die aktive Masse des Wassers merklich variabel sein soll, so müssen sehr große Mengen H_2O gebunden werden, vielleicht 20 oder 100 pro Mol. Eine solche Annahme wird man ungern machen, und es folgt daraus auch weiter, daß mit Steigerung der Konzentration, d. h. mit Verkleinerung der aktiven Masse des H_2O die Hydratbildung schwächer und nicht stärker werden muß, da ja der große Molarexponent des Wassers in der Gleichgewichtsgleichung eine bedeutend größere Empfindlichkeit des Gleichgewichts gegen Aenderung der Wasserkonzentration als gegen die des gelösten Stoffes (Amines etc.) anzeigt[3]).

Es ist also bis jetzt trotz der vorhandenen Versuche der Beweis der Existenz merklicher Mengen von Hydraten in wässeriger Lösung noch nicht zwingend geführt.

Prinzipiell natürlich bedarf es des Beweises gar nicht. Denn was überhaupt in einer Lösung vorhanden sein kann, das ist auch in endlicher Menge darin, und so wenig heutzutage die These bestritten werden darf, daß jeder Stoff überall vorhanden ist, daß z. B. eine „absolut chemisch reine“ Lösung von KCl in H_2O stets eine endliche wenn auch sehr kleine Menge Palladium oder etwa Chinolin „enthält“,

---

[1]) Z. phys. Ch. **30**, 258, 1899.

[2]) Z. phys. Ch. **38**, 705, 1901.

[3]) Das hat auch W. Biltz hervorgehoben (Z. phys. Ch. **40**, 213 ff., 1902; Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3041, 1904. Daß übrigens die Amine z. T. wenigstens hydratiert sein müssen, liegt auf der Hand, denn sonst könnten sie ja keine Hydroxylionen geben; der hydratierte Bruchteil ist aber vermutlich klein, und es bedarf auch nur pro Mol Amin eines Moles H_2O.

so wenig kann der Beweis geführt werden, daß ein Hydrat in wässeriger Lösung nicht vorhanden sei. Es kann sich stets nur um die Größe des Betrages handeln, und über diese sind wir zur Zeit bezüglich der Hydrate noch im Unklaren.

Jones und seine Mitarbeiter[1]) sowie W. Biltz[2]) schließen aus ihren umfangreichen Versuchsergebnissen auf das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen. Biltz kommt zu dem Schlusse, daß es sich für Konzentrationen von etwa Halbnormalität um Beträge von ca. 20 bis 40 Mol H_2O handelt, welche von einem Mol Salz gebunden werden müssen, damit das Gefriergesetz erfüllt bleibt.

Diese Zahlen sind nun wohl von einer Größe, daß man sich ungern entschließen wird, sie als zutreffend anzuerkennen[3]). Dazu kommt noch, daß keine Rücksicht auf Dissoziation des Hydrates genommen ist, deren Beachtung zu noch höheren Wassergehalten führen muß. Denn wenn die Hydratation nicht quantitativ erfolgt, so muß eine bestimmte Menge gebundenen Wassers den hydratierten Teil des Salzes in ein entsprechend höheres Hydrat verwandeln.

Ein anderer Punkt ist der, daß bereits geringe Versuchsfehler oder Vernachlässigungen die Berechnung der Hydratkonstitution erheblich stören können.

Endlich aber beruht das ganze Rechenverfahren auf einer neuen ad hoc gemachten Annahme, dahingehend, daß die Gültigkeit der für ideale Lösungen abgeleiteten und bestätigten Theoreme für alle Konzentrationen bestehen bleibt. Wenn nun in einer etwa normalen Salzlösung etwa 20 oder 40 Mol H_2O zur Hydratierung verbraucht werden, so ist die van t'Hoffschen Prämisse großen Ueberschusses von Lösungsmittel zweifellos nicht mehr erfüllt, benutzt man trotzdem die van t'Hoffsche Theoreme, so macht man eine neue Annahme, die allerdings durch die Tatsache, daß sie für Gemische von Nichtelektrolyten nicht selten bestätigt worden ist, unterstützt wird. Uebrigens haben konzentrierte Lösungen, für die allein ja definitionsgemäß die ganze

---

[1]) Jones und Chambers, Am. Ch. Journ. **23**, 89, 1900; Jones und Getman, Z. phys. Ch. **46**, 244, 1903; ferner kurze Mitteilung in Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1511, 1904, endlich Z. phys. Ch. **49**, 385, 1904; Chambers und Frazer, Am. Ch. Journ. **23**, 512, 1900; Jones und Murray, Am. Ch. Journ. **30**, 193, 1903; Boltzmann-Festschrift S. 105, 1904.

[2]) Z. phys. Ch. **40**, 185, 1902 u. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036, 1904, wo die Darlegungen von Jones zutreffend kritisiert werden.

[3]) Biltz erklärt auch selbst, solche Formeln nicht verfechten zu wollen.

Ueberlegung zulässig ist, oft genug recht erhebliche Verdünnungswärmen, für diese darf also die einfache Proportionalität zwischen Konzentration und Gefrierdepression durchaus nicht ohne nähere Prüfung zur Berechnung benutzt werden. Trotz dieser Einwände darf man doch erwarten, daß der Gedanke einer Hydratierung, insbesondere einer mit dem Mischungsverhältnisse nach einem Massenwirkungsgesetze veränderlichen[1]), in Zukunft Nutzen bringen wird.

Nehmen wir an, daß alle Abweichungen der Tatsachen von den Grenzgesetzen ideal verdünnter Lösungen aus Hydratbildung zu erklären sind (und daß die Grenzgesetze immer gelten), so bekommen die Korrektionsgrößen der oben besprochenen neuen Theorien ganz bestimmte Bedeutungen. Sie stellen sich dann dar als die Maße der verschiedenen Hydratierungstendenzen der in Betracht gezogenen Stoffe. Die α Nernsts z. B. würden, da ihre Dimension (s. o.) die einer Anzahl Mol Wasser pro Mol Salz ist, angeben, wie viel Mol Wasser von einem Mol Salz in Anspruch genommen oder „gebunden" werden. Es ist dabei gleichgültig, ob man sich unter dieser „Bindung" eine sogenannte chemische Bindung vorstellt, die die in Frage kommende Menge Wasser quantitativ zur Bildung eines chemischen Individuums verbraucht, oder ob man die Annahme einer „physikalischen" Bindung vorzieht, derart, daß ein Mol Salz eine Anzahl Mol Wasser, ohne damit fest verbunden zu sein, unfähig zur anderweiten Betätigung macht (wobei dieses Molverhältnis konzentrationsvariabel ist), was man sich molekulartheoretisch mit Hilfe von Attraktionen und Wirkungssphären oder sonst nach Belieben deuten mag[2]). Diese Hydratierungstendenzen können vielleicht der oben erwähnten Ansicht von Arrhenius, daß die wesentlichen Korrektionen des Massenwirkungsgesetzes die Nernstschen α_{12} sind, eine Stütze bieten.

Die Hydratierungstendenz des undissoziierten Teiles sei klein, die der Ionen groß. Der Rest bekommt also wenig Wasser, die Ionen viel. Andrerseits halten sich die Tendenzen der Ionen meist ungefähr die Wage, und es tritt eine Kompensation ein. In Summa wird also der Rest, da er das durch seine Tendenz geforderte Wasser nicht bekommen kann, in seiner Löslichkeit beeinträchtigt, seine „Verschwindungstendenz" (Abegg) oder „Fugazität" (Lewis) oder sein

[1]) Vergl. hierzu Abegg, Z. anorg. Ch. **39**, 355, 1904.

[2]) Hierzu beachte man die Ausführungen von Danneel, Z. f. Elektroch. **10**, 610, 1904.

thermodynamisches Potential wächst, daraus ergibt sich alles weitere.

Hat aber ein Ion eine schwächere Hydratierungstendenz als das andere, z. B. $H^{\cdot}$ in den Säuren, so wird erstens der Rest weniger beeinflußt, anderseits die Löslichkeit des schwachen Ions herabgemindert. Dann muß aus beiden Ionen etwas undissoziierte Säure entstehen, mithin muß die bei Salzen mit wachsender Konzentration immer mehr wachsende Dissoziationskonstante einen geringeren Gang zeigen. In der Tat fügen sich bekanntlich Säuren dem Ostwaldschen Gesetze weit besser als Salze.

Die Aussalzung ist ebenfalls bei Säuren weit schwächer als bei Neutralsalzen, das stimmt also gut zu der vorstehenden Ueberlegung.

Ueber die Größenordnung dieser Aussalzungseffekte geben folgende Beispiele Auskunft. Die Löslichkeit l_0 des H_2S in Wasser wird nach Mc. Lauchlan[1]) durch Zusätze von der Aequivalentnormalität c auf l reduziert (bei 25°), so daß $l : l_0$ umso kleiner ist, je stärker die Aussalzwirkung zur Geltung kommt. Die „relative äquivalente Erniedrigung" $\frac{1}{c} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ ist ein allgemeines Maß für alle Stoffe.

Salz	c	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{1}{c} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$
NaCl	0,5	0,930	0,14
KNO_3	1,0	0,913	0,087
$^1/_2K_2SO_4$	1,0	0,78	0,22
HCl	0,5	0,975	0,05
$^1/_2H_2SO_4$	1,0	0,905	0,095

Ferner fand Geffcken[2]) für die Löslichkeit von Gasen in $\frac{n}{1}$ äquivalentnormalen Lösungen bei 15°

	O_2	CO_2	N_2O
Wasser	0,0363	1,070	0,778
HNO_3	0,0336	1,086	0,777
HCl	0,0327	1,028	0,738
$^1/_2H_2SO_4$	0,0319	0,978	0,699
NaCl	0,0260	—	—
$^1/_2K_2SO_4$	0,0237	—	—
KNO_3	—	0,946	—
KJ	—	0,923	0,633

[1]) Z. phys. Ch. **44**, 600, 1903.

[2]) Z. phys. Ch. **49**, 257, 1904. Zu der dort gegebenen Literaturübersicht ist hinzuzufügen: Bogdan, C.-Bl. 1904, I, 71 u. Hoffmann, Diss. Berlin 1903.

Die Wirkung eines Salzes ist also bedeutend größer als die der zugehörigen Säure. Das zweiwertige Ion SO_4'' erniedrigt die Löslichkeit stärker als die einwertigen Cl' und NO_3'. Dieser Unterschied nach der Valenz läßt sich an dem ganzen vorhandenen Material wiederfinden. Im übrigen hängt der Effekt, wie man sieht, nicht von dem Elektrolyten allein ab; man wird daher vermuten, daß die Wirkung von Ionen auf ihren undissoziierten Teil von Stoff zu Stoff variiert. Es ist überhaupt anzunehmen, daß man in Zukunft außer der Konzentration der Salze auch auf die Konstitution wird Rücksicht nehmen müssen oder, anders ausgedrückt, es wird sich zeigen, daß die Korrektionsgrößen der oben besprochenen Formelsysteme nicht lediglich Konzentrationsfunktionen sind. So ist in älteren Untersuchungen wie auch neuerdings in einer Abhandlung von Lundén[1]) festgestellt worden, daß die sogenannte Neutralsalzwirkung, welche in der Verstärkung der katalytischen Funktion von Säuren besteht, nicht für alle starken binären Salze in gleicher Größe zur Geltung kommt. Daß man zunächst wenigstens gewisse Gruppen unterscheiden darf, zeigt sich an einer stattlichen Serie von ganz augenfälligen Erscheinungen, die in sehr enger Beziehung zu den fraglichen Korrektionsgrößen zu stehen scheinen.

Man hat gefunden, daß Elektrolyte die Kompressibilität des Wassers in ganz ähnlicher Weise beeinflussen wie die Löslichkeit dritter Stoffe in Wasser, dasselbe scheint bezüglich der durch sie bewirkten Depression des Dichtemaximums von Wasser der Fall zu sein[2]). Insbesondere tritt ein Unterschied im Verhalten der Ionen verschiedener Wertigkeit zu Tage, wie bei den Aussalzungserscheinungen und wie bei den Fällungen von Kolloiden durch Salze[3]).

Die Eigenschaften der Kompressibilität und der Maximaldichtigkeit sind von Tammann[4]) und van der Waals[5]) theoretisch behandelt worden, sie stehen anderseits mit der Oberflächenspannung in enger Beziehung und für einen Zusammenhang zwischen der Oberflächen-

---

[1]) Z. phys. Ch. **49**, 189, 1904.

[2]) Ausführlich besprochen werden diese Erscheinungen bei Geffcken, Z. phys. Ch. **49**, 257, 1904.

[3]) Diese letzte Erscheinung darf nur mit Vorbehalt zum Vergleiche herangezogen werden, da sie nicht den Charakter eines reinen Gleichgewichtsphänomens hat, sondern vermutlich sehr stark von Geschwindigkeiten abhängt. Vergl. Freundlich, Z. phys. Ch. **44**, 129, 1903.

[4]) Vergl. S. 57 Anm. 3.

[5]) Kontinuität des gasf. und flüss. Zustandes.

spannung eines gemischten Lösungsmittels und dessen Fähigkeit, einen dritten Stoff zu lösen, liegen gleichfalls Beweise vor [1]).

Es erwächst daher die Aufgabe eines eingehenden systematischen Studiums der soeben besprochenen Eigenschaften der Lösungen; und man wird von dieser Seite aus der Lösung des Problems, dessen Diskussion die vorliegenden Blätter gewidmet sind, vielleicht schneller nahe kommen als durch die bisher übliche Behandlungsweise; denn zugleich mit dem zahlenmäßigen Ausdrucke der fraglichen Erscheinungen würde sich eine Explikation der „Korrektionsgrößen" ergeben.

Nachtrag.

Während der Drucklegung ist eine Abhandlung von Jahn (Z. phys. Ch. **50**, 129, 1904) erschienen, welche besonders zu Abschnitt I und II dieses Aufsatzes in Beziehung steht, jedoch nicht mehr berücksichtigt werden konnte.

[1]) Skirrow, Z. phys. Ch. **41**, 139, 1902.

Am 25. Dezember 1904 verstarb plötzlich unser Mitarbeiter

Herr

Professor Dr. G. Bodländer

in Braunschweig.

Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen.

Von

Dr. Julius Schmidt,

Privatdozent an der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart.

Einleitung.

Historisches. — Bedeutung der Zinkalkyle und Magnesiumalkyle für synthetische Zwecke. — Gewinnung und Zusammensetzung der gemischten Organomagnesiumverbindungen vom Typus R.Mg.Halogen. — Einteilung des Stoffes.

Für Zwecke der Synthese kamen von Organometallen bis vor wenigen Jahren fast ausschließlich die Alkylverbindungen des Zinkes und des Quecksilbers, sowie die Natrium- und Kupferverbindungen der Acetylene in Betracht. Besonders wichtig erschienen die Zinkalkyle, deren Entdeckung durch Frankland in das Jahr 1849 fällt. Dieser Forscher fand gemeinschaftlich mit Duppa die schöne Methode zur Darstellung von Oxysäuren aus Oxalsäurediäthylester und Zinkalkylen. Rieth und Beilstein und namentlich Wagner studierten die Umsetzung von Zinkmethyl und Zinkäthyl mit Aldehyden, welche sekundäre Alkohole ergab, Saytzew diejenige mit Ketonen, welche zu tertiären Alkoholen führte. Butlerow stellte 1864 die ersten Vertreter dieser Körperklasse dar als Endprodukte der Wechselwirkung von Säurechloriden und Zinkalkylen. Ein bequemer Weg zur Darstellung sekundärer und tertiärer Alkohole ergab sich 1874 aus den Studien von Wagner, Saytzew, Sorokin und Kanonnikoff über die Einwirkung von Zinkalkylen auf Fettsäureester.

Der erste Versuch, an Stelle der Zinkalkyle die Magnesiumalkyle für synthetische Zwecke zu verwenden wurde im Laboratorium Lothar Meyers von H. Fleck[1]) unternommen, ergab aber ein ungünstiges Resultat. Die Magnesiumalkyle sind überhaupt erst seit 1890 genauer bekannt. Eine bloße Erwähnung ihrer Existenzfähigkeit von Hall-

[1]) Ann. d. Chem. **276**, 134 [1893].

wachs und Schafarik[1]) aus dem Jahre 1858, ferner noch eine Abhandlung von Cahours[2]) über diesen Gegenstand ist alles, was bis dahin publiziert worden ist. Die erste eingehendere Untersuchung über diese Verbindungen wurde durch Philipp Löhr[3]) 1890 ausgeführt. Außer den Methoden ihrer Erzeugung behandelte Löhr ausführlich ihre Zusammensetzung und ihre charakteristischen Eigenschaften. Die von ihm dargestellten Verbindungen sind Magnesiumdimethyl $Mg(CH_3)_2$, -diäthyl und -dipropyl. Sie sind durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, unterscheiden sich aber von den entsprechenden Zink- und Quecksilberverbindungen sehr wesentlich durch ihre Unschmelzbarkeit, Nichtflüchtigkeit und durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Daß Magnesiumalkyle den Verlauf von Reaktionen in derselben Richtung wie Zinkalkyle bedingen können, ist aus der bereits zitierten Arbeit von H. Fleck gut zu ersehen; er hat die Bildung von Trimethylkarbinol bei der Einwirkung des Magnesiummethyls auf Acetylchlorid nachgewiesen. Anderseits geht aber aus den Untersuchungen von Fleck auch hervor, daß freie Magnesiumalkyle in der synthetischen Chemie nicht denjenigen Wert, welchen die historisch so wichtigen zinkorganischen Verbindungen behalten haben, gewinnen können. Denn das Arbeiten mit den freien Magnesiumalkylen ist sehr unbequem, da sie weder flüchtig noch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind.

Erst in neuerer Zeit, als sich herausgestellt hatte, daß man die freien Magnesiumalkyle durch die meist leicht löslichen primären Einwirkungsprodukte von Halogenalkylen auf Magnesium ersetzen kann, sind magnesiumorganische Verbindungen vielfach mit glänzendem Erfolg zu Synthesen verwertet worden.

Im Jahre 1898 benützte Ph. Barbier[4]) bei der Darstellung von Dimethylheptenol

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH)-CH_3$$

aus Methylheptenon

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

[1]) Ann. d. Chem. **109**, 206 [1858].
[2]) Ann. d. Chem. **114**, 240.
[3]) Ann. d. Chem. **261**, 72 [1890].
[4]) Barbier, Compt. rend. **128**, 110 [1899].

anstatt des gewöhnlich bei der Reaktion von Saytzew gebrauchten Zinks das Magnesium. Es ergab sich, daß keine Notwendigkeit vorliegt, erst freies Magnesiummethyl darzustellen, sondern daß man mit Methyljodid auf die Aetherlösung von Methylheptenon in Gegenwart von Magnesium einwirken kann.

Kurze Zeit nachher zeigte Grignard [1]) in einer Reihe von Abhandlungen, daß Magnesium und zahlreiche organische Haloidverbindungen, besonders leicht Alkyljodid resp. -bromid, in Gegenwart von trockenem Aether mit einander reagieren und Verbindungen von der allgemeinen Formel R.Mg.Hal, die sich im Aether auflösen, bilden. Er fand sogleich, daß die ätherischen Lösungen dieser gemischten Organomagnesiumverbindungen sehr gut auf Ketone, Aldehyde, Acetylchlorid, Ameisensäure- und Essigsäureester reagieren, indem diese in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden.

Die Reaktion zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung bezeichnet man seitdem kurzweg als die Grignardsche Reaktion.

Aus den Eigenschaften der Organomagnesiumverbindungen schloß Grignard [2]) zunächst, daß sie sich nach der Gleichung

$$Mg + R.Hal = R.Mg.Hal$$

bilden und daß ihnen demnach die allgemeine Formel R.Mg.Hal zukomme [3]). Denn diese Verbindungen sind 1. fest und nicht an der Luft entflammbar; 2. sie bilden sich, ohne daß Magnesiumjodid oder -bromid entsteht; 3. sie geben mit den Aldehyden und Ketonen Verbindungen, welche das gesamte Halogen enthalten.

Schon Grignard betonte indessen in seiner Dissertation [4]) und E. E. Blaise [5]) begründete es näher, daß die Reaktion zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung als Endprodukte nicht die Verbindungen R.Mg.Hal, sondern $R.Mg.Hal(C_2H_5)_2O$ ergibt, d. h. gleichsam Moleküle der magnesiumorganischen Verbindungen mit Kristalläther, der bisweilen sehr fest gebunden ist. Wird zum Beispiel von der aus Magnesium und Aethyl-

[1]) Grignard, Compt. rend. **130**, 1322 [1900]; **132** [1901], 336, 558, 560 etc. Eine sehr genaue Vorschrift für die Darstellung von Magnesiummethyljodid, $CH_3.Mg.J$, findet man z. B. Ann. de Chim. et de Phys. **24**, 437 [1901].

[2]) Compt. rend. **132**, 558 [1901].

[3]) Mit wachsendem Alkyl verschiebt sich der Reaktionsverlauf in der Weise, daß als Hauptprodukte Kohlenwasserstoffe entstehen. Vergl. näheres hierüber S. 74.

[4]) Thèses sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur applications à des synthèses (L'Univ. de Lyon) 1901.

[5]) E. E. Blaise, Compt. rend. **132**, 839 [1901].

jodid in ätherischer Lösung erhaltenen Reaktionsmasse der überschüssige Aether im Vakuum unter Einleiten eines trockenen Wasserstoffstromes abdestilliert, so erhält man als Rückstand eine Verbindung von der Formel $C_2H_5MgJ + (C_2H_5)_2O$. Das gebundene Molekül Aether wird erst bei 100—125° im Vakuum teilweise abgespalten.

Diese Thatsachen veranlaßten Baeyer und Villiger, die genannten Produkte als Oxoniumverbindungen aufzufassen und ihnen die Struktur

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Hal \\ MgR \end{matrix}$$

zuzuschreiben [1]).

W. Tschelinzeff [2]) zeigte dann vor kurzem, daß die Bildung magnesiumorganischer Verbindungen auch in Benzollösung bei Gegenwart einer Spur von Aether langsam stattfindet. Hierbei fallen die Verbindungen als weiße Masse aus, ohne Kristalläther, jedoch mit allen Eigenschaften der gewöhnlichen magnesiumorganischen Verbindungen und, was besonders hervorzuheben ist, in einer Menge, die im Vergleiche zur Menge des angewandten Aethers unverhältnismäßig groß ist. Daraus schloß Tschelinzeff, daß dem Aether in der Grignardschen Reaktion die Rolle eines Katalysators zukomme.

Mit diesem Schluß standen die Angaben von Brühl und Oerdt [3]) sowie auch von Malmgren [4]), daß die Bildung gewisser magnesiumorganischer Verbindungen, insbesondere aus der Kampfergruppe, sich in Lösung aromatischer Kohlenwasserstoffe sogar ohne Aether vollzieht, nicht im Einklang. Tschelinzeff studierte deshalb diese Verhältnisse näher und fand, daß bei den Versuchen von Brühl, Oerdt und Malmgren die Temperatur eine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Die Versuche mit einer Reihe von Jodverbindungen und zwar: C_2H_5J, C_3H_7J, C_4H_9J und $C_5H_{11}J$ in siedendem Xylol zeigten, daß die Bildung magnesiumorganischer Verbindungen unter diesen Bedingungen ohne jeglichen Katalysator eine für alle Haloidverbindungen oder wenigstens für die Jodüre und Bromüre allgemein gültige Reaktion ist. Weitere Versuche, zu denen Isobutyljodid und Isoamyljodid genommen wurden, ergaben, daß bei der Temperatur, die ungefähr dem Siedepunkt des Xylols entspricht, die Haloidverbindungen auf Magnesium unter Bildung einer beträchtlichen Menge magnesiumorga-

[1]) Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1201 [1902].
[2]) W. Tschelinzeff, Daselbst **37**, 3534 [1904].
[3]) Brühl und Oerdt, Daselbst **36** [1903], 668, 4272; **37**, 746 [1904].
[4]) Malmgren, Daselbst **36**, 2608 [1903].

nischer Verbindungen ohne jegliche Lösungsmittel und ohne Katalysator einwirken.

Man kann also die eben geschilderten Versuchsergebnisse nach Tschelinzeff[1]) folgendermaßen zusammenfassen: Die Umsetzung zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium zu gemischten Organomagnesiumverbindungen verläuft ohne Einwirkung fremder Substanzen bloß bei sehr hoher Temperatur, dagegen kann sie in Gegenwart von Diäthyläther auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielt werden[2]). Dies hat den Vorteil, daß die Reaktion glatter und unter Bildung einer größeren Menge nutzbarer magnesiumorganischer Verbindungen von statten geht. Demnach ist die oben auf S. 69 angeführte Gleichung nur ein schematischer Ausdruck der Anfangs- und Endprodukte der Grignardschen Reaktion, welch letztere genauer durch die beiden folgenden Gleichungen zum Ausdruck zu bringen wäre:

$$\text{I.}\quad \text{R . Hal} + \text{R}_2\text{O} \quad = \text{R}_2\text{O}\!<\!\begin{matrix}\text{R}\\ \text{Hal}\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \text{RHal . R}_2\text{O} + \text{Mg} = \text{RMgHal} + \text{R}_2\text{O}$$

Tschelinzeff hat noch weitere experimentelle Beiträge zur Frage über die Entstehung der magnesiumorganischen Verbindungen geliefert. Auf Grund von Erörterungen „über die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen"[3]) kam er zu dem Schluß, daß der Aether in der Grignardschen Reaktion sich durch tertiäre Amine ersetzen lassen müsse. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde nicht nur von ihm (loc. cit.), sondern auch durch Arbeiten von F. und L. Sachs[4]) bewiesen, welche ich in einem der späteren Kapitel besprechen werde. Die Versuche von Tschelinzeff[5]) haben schließlich gezeigt, daß die Bildung der gemischten, magnesiumorganischen Verbindungen in allen inerten Lösungsmitteln, wie in Benzol, Toluol, Xylol, in Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, z. B. Hexan, in Petroläther, Benzin, Terpenkohlenwasserstoffen u. s. w. verlaufen kann, wenn man zur Lösung des Jodürs in diesen Lösungs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4537 [1904].

[2]) In manchen Fällen, wo die Reaktion zwischen Halogenverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung schwierig eintritt, kann sie durch Zusatz geringer Mengen von gewissen Substanzen, wie z. B. von Jod eingeleitet werden. Man vergl. Compt. rend. **132**, 1182 [1901].

[3]) Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2081 [1904].

[4]) F. und L. Sachs, Daselbst **37**, 3088 [1904].

[5]) Tschelinzeff, Daselbst **37**, 4538 [1904].

mitteln mit Magnesium bloß einige Tropfen eines tertiären Amins hinzufügt. Die hierbei entstehenden magnesiumorganischen Verbindungen fallen in Form weißer Flocken aus, deren Zusammensetzung der Formel RMgHal entspricht.

Wenn bei Anwendung von Aether die Entstehung von Zwischenprodukten der Formel I noch zweifelhaft erscheinen kann, so ist im Falle von tertiären Aminen die Bildung von analogen Verbindungen II wohl mit Sicherheit anzunehmen.

Außer diesem theoretisch interessanten Ergebnis hat die Darstellung der gemischten magnesiumorganischen Verbindungen unter Verwendung von tertiären Aminen zweifellos auch praktische Bedeutung. Denn die Wirkung der tertiären Amine ist weit energischer als diejenige des Diäthyläthers, und die Reaktion verläuft oft viel schneller und mit ebenso guter Ausbeute als bei der Grignardschen Methode.

Tschelinzeff (loc. cit.) gibt deshalb folgendes Verfahren für die Gewinnung der gemischten Organomagnesiumverbindungen an:

Das Reaktionsgemisch von Halogenverbindung, Magnesium und tertiärem Amin wird auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Lösungsmittels, oder überhaupt bis zum Beginn der Reaktion, d. h. bis sich weiße Flocken bilden, erwärmt; darauf stellt man das Bad zur Seite und überläßt die Reaktion, unter Schütteln und eventuellem Abkühlen, sich selbst, bis die Wärmeentwicklung aufgehört hat und das Magnesium ganz verschwunden ist; hiernach ist es ratsam, das Reaktionsgemisch noch einmal zu erwärmen, um die Reaktion ganz zu Ende zu führen. Ein kleiner Jodkristall kann oft die Erwärmung am Anfange des Versuches ersetzen und nach Verlauf von 20—30 Minuten bei einer Temperatur von 30° oder sogar bei Zimmertemperatur die Reaktion hervorrufen. Als Katalysator verwandte Tschelinzeff hauptsächlich Dimethylanilin, doch dürfte es bei den verschiedenen Haloidverbindungen nicht gleichgültig sein, welche Radikale mit dem Stickstoffatom im Amin verbunden sind.

Der Hauptvorteil dieser Methode vor derjenigen von Grignard liegt wohl darin, daß sie erlaubt, bei höherer Temperatur zu arbeiten. Sie dürfte also vor allem bei solchen Halogenverbindungen in Betracht kommen, welche schwer mit dem Magnesium in Reaktion treten.

Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit erregten die gemischten Organomagnesiumverbindungen viel Interesse und den ersten Untersuchungen von Grignard über dieselben folgte alsbald eine ganze Reihe von Arbeiten anderer, in erster Linie französischer Forscher. Diese Arbeiten haben zunächst ergeben, daß für synthetische Zwecke

anstatt Zink in vielen Fällen Magnesium gebraucht werden kann; sie machten die klassischen Synthesen von Frankland, Butlerow, Saytzew und anderen sehr zugänglich und bequem zur Ausführung. Weitere Arbeiten von Grignard selbst und seinen Schülern, sowie von zahlreichen anderen Chemikern der verschiedensten Nationen dehnten dann diese Synthesen so weit aus, daß man jetzt mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus RMgHal eine sehr große Anzahl von organischen Substanzen, welche den verschiedensten Körperklassen angehören, darstellen kann.

Somit haben die organischen Magnesiumverbindungen vom Typus RMgHal für die synthetische Chemie schon jetzt eine Bedeutung erlangt, mit der sich diejenige anderer Verbindungsklassen kaum vergleichen läßt. Den Organozinkverbindungen sind sie durch bequemere Handhabung, allgemeinere Verwertbarkeit und bessere Ausbeuten überlegen. In dem kurzen Zeitraum von kaum fünf Jahren sind etwa 200 Originalabhandlungen erschienen über die Anwendung magnesiumorganischer Verbindungen vom Typus RMgHal für synthetische Zwecke.

Um dieselben übersichtlich zusammenzufassen und — soweit es im engen Rahmen eines Vortrages möglich ist — erschöpfend behandeln zu können, werde ich die nachfolgenden Ausführungen in folgende Kapitel gliedern.

I. Synthesen von Kohlenwasserstoffen.
   a) Synthesen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.
   b) Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.
   c) Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe.

Anhang: Umwandlung der Monochlor- und Monobromderivate der Kohlenwasserstoffe in Monojodderivate.

II. Synthesen von primären, sekundären und tertiären Alkoholen.
   Primäre Alkohole.
   Sekundäre Alkohole.
   Tertiäre Alkohole.
   Ditertiäre Glykole und Ketonalkohole.

III. Synthesen von Aethern.

IV. Synthesen von Ketonen.

V. Synthesen von Aldehyden.

VI. Synthesen von Karbonsäuren, Thiokarbonsäuren und deren Abkömmlingen.

VII. Synthese von Phenolen und Thiophenolen.

VIII. Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Chinone, Synthese von Chinolen etc.

IX. Synthesen von verschiedenen N-haltigen Verbindungen.

X. Darstellung von anderen Alkyl- und Arylmetallverbindungen mittels der Organomagnesiumsalze.

I.

Synthesen von Kohlenwasserstoffen.

a) Synthesen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Wie bereits im vorhergehenden (S. 69) angedeutet ist, findet neben der Hauptreaktion bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Magnesium, der Bildung der Verbindungen $C_nH_{2n+1}.Mg.X$, eine sekundäre Reaktion statt, nämlich die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe[1]). Sie vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,C_nH_{2n+1}X + Mg = MgX_2 + C_nH_{2n+1}.C_nH_{2n+1}$$

Das Magnesium verhält sich in diesem Falle analog den Alkalimetallen. Diese Reaktion ist in den unteren Gliedern der Reihe sehr nebensächlich, tritt aber mit Verlängerung der Kohlenstoffkette in den Vordergrund. Bei den Alkylen mit C_6 zeigt die obige Gleichung schon die Hauptreaktion an[2]).

Mit Wasser reagieren die Organomagnesiumsalze unter Ersatz des Magnesiums durch Wasserstoff, und diese Reaktion bildet nach Tissier und Grignard[1]) eine allgemeine Methode zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

$$C_nH_{2n+1}MgX + H_2O = C_nH_{2n+1}.H + Mg\!<\!\begin{matrix}X\\OH\end{matrix}.$$

Wie zu erwarten war, wirken Alkohole in ähnlicher Weise wie Wasser (Tissier und Grignard loc. cit.). Statt der basischen Magnesiumsalze bilden sich hierbei jedoch Magnesiumverbindungen, in denen die basische Hydroxylgruppe durch Alkoholreste ersetzt ist.

$$C_nH_{2n+1}MgX + HO.C_nH_{2n+1} = C_nH_{2n+1}.H + Mg\!<\!\begin{matrix}X\\OC_nH_{2n+1}\end{matrix}.$$

---

[1]) Tissier und Grignard, Compt. rend. **132**, 835 [1901]. Grignard, Ann. d. Chim. et de Phys. **24**, 438 [1901]. J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3083 [1903]. L. Bouveault, Compt. rend. **138**, 1108 [1904].

[2]) Bei der *Einwirkung von Isopropyljodid auf Magnesium* (man vergl. Tschelinzeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. **36**, 549 [1903]) geht neben der normalen Bildung von magnesiumorganischen Verbindungen hauptsächlich eine Abspaltungs- und Reduktionsreaktion vor sich:

$$2\,(CH_3)_2CHJ + Mg = MgJ_2 + CH_3.CH:CH_2 + CH_3.CH_2.CH_2.$$

Es entstehen Propylen und Propan. Diese Reaktion verbraucht 41% des Jodids. Außerdem geht ein Teil desselben noch für die Fittig-Würtz'sche Reaktion auf. In sehr beschränktem Maße erfolgt Wasserstoffentwicklung:

$$2\,(CH_3)_2CHJ + Mg = MgJ_2 + 2CH_3.CH:CH_2 + H_2.$$

Nach Tiffeneau (Compt. rend. **139**, 481 [1904]) gelingt die Abspaltung von MgX_2 aus einem Halogenester R'X und einer Magnesiumverbindung RMgX in verschiedenen Fällen und führt zu gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Letztere sind schön kristallisierende Verbindungen, die durch Wasser unter Alkoholabspaltung zersetzt werden.

Die Eigenschaft, ähnliche Zersetzungen hervorzurufen, kommt auch sämtlichen anderen hydroxylhaltigen Verbindungen, wie Phenolen, Oximen, Karbonsäuren u. s. w. zu. Benützt man dabei die Methylverbindung $CH_3 . Mg . J$, so entweicht Methan in gasförmigem Zustande:

$$CH_3 . Mg . J + R . OH = CH_4 + RO . MgJ.$$

Zugleich bildet sich die Verbindung ROMgJ, welche oft kristallinisch ausfällt. Nach L. Tschugaeff[1]) kann diese Reaktion benützt werden zur Trennung hydroxylhaltiger Verbindungen von Kohlenwasserstoffen, Aethern und anderen indifferenten Substanzen. Tautomere Körper, Amide, Thioamide, Harnstoff u. s. w. verhalten sich gegenüber Magnesiummethyljodid wie hydroxylhaltige Substanzen.

Wenn man anstatt Wasser oder Alkoholen die diesen Sauerstoffverbindungen entsprechenden Stickstoffabkömmlinge, also Ammoniak bezw. primäre und sekundäre Amine auf Alkylmagnesiumhaloide einwirken läßt, so verläuft die Reaktion, wie L. Meunier[2]) gezeigt hat, in analoger Weise unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Folgende Gleichungen mögen das erläutern:

$$\text{I.} \quad CH_3 . MgJ + NH_3 = CH_4 + Mg{<}^{NH_2}_{J}$$

$$\text{II.} \quad CH_3 . MgJ + R . NH_2 = CH_4 + Mg{<}^{NH . R}_{J}$$

$$\text{III.} \quad CH_3 . MgJ + RR'NH = CH_4 + Mg{<}^{NRR'}_{J}$$

Bei näherer Untersuchung dieser Vorgänge durch J. J. Sudborough und H. Hibbert[3]) hat sich nun gezeigt, daß primäre Amine und Magnesiummethyljodid in amylätherischer Lösung zwar in der Kälte quantitativ im Sinne der obigen Gleichung II reagieren, daß aber beim Erhitzen der Lösung ein zweites Molekül Methan freigemacht wird, vermutlich nach der Gleichung:

$$\text{IV.} \quad R . NH . MgJ + CH_3 . MgJ = CH_4 + R . N(MgJ)_2$$

Dahingegen wird bei Anwendung eines sekundären Amins auch in der Hitze nur ein Molekül Methan von je einem Molekül der Verbindung entwickelt; tertiäre Amine zeigen beim Vermischen mit der Lösung von Methylmagnesiumjodid keinerlei Gasentwicklung.

Sudborough und Hibbert schlagen deshalb die eben geschilderte

[1]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3912 [1902].

[2]) L. Meunier, Compt. rend. **136**, 758 [1903]. Bull. soc. chim. **29**, 314 [1903]. J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3978 [1904].

[3]) Sudborough und Hibbert, Proceedings Chem. Soc. **20**, 165 [1904].

Reaktion zur Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen vor.

Erhitzt man die Organomagnesiumverbindungen mit Halogenalkylen auf höhere Temperatur, zu welchem Zwecke der Aether natürlich vorher abdestilliert werden muß, so läßt sich in manchen Fällen eine Umsetzung unter Bildung von Kohlenwasserstoffen erzielen. In einigen Fällen, z. B. bei der Synthese von Aethylbenzol aus Methylmagnesiumjodid und Benzylchlorid, geht die Umsetzung schon verhältnismäßig leicht von statten [1]).

Energischer als die Halogenalkyle wirken auf die in Rede stehenden Magnesiumderivate die Alkylsulfate ein, wobei Kohlenwasserstoffe z. B. nach folgender Gleichung entstehen [2]):

$$C_6H_5 . MgBr + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5 . CH_3 + Mg\!<\!\begin{matrix}SO_4 . CH_3\\ Br\end{matrix}$$

Die Reaktion hat insbesondere für den Aufbau der homologen aromatischen Kohlenwasserstoffe Bedeutung.

Es sei auch noch erwähnt, daß Magnesiumbenzylbromid mit manchen Aldehyden nicht in normaler Weise (s. spätere Ausführungen), sondern unter Bildung von Dibenzyl reagiert [3]).

Bemerkenswert ist ferner, daß die 1[1]-alkylierten Styrole, welche sich mit Hilfe der Alkylmagnesiumsalze gut synthetisieren lassen (s. S. 79 ff.), durch Reduktion mit Leichtigkeit in die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe übergehen, was für die Synthese einer ganzen Reihe meist schwer zugänglicher Substanzen von Wichtigkeit ist. Es wurden so z. B. erhalten [4]) aus

Methovinylbenzol, $C_6H_5 . C(CH_3) : CH_2$, das Isopropylbenzol, $C_6H_5 . CH(CH_3) . CH_3$; Methopropenylbenzol, $C_6H_5.C(CH_3) : CH.CH_3$, das sek. Butylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3).C_2H_5$; Methobutenylbenzol, $C_6H_5 . C(CH_3) : CH.C_2H_5$, das sek. Amylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3).C_3H_7$; Propenylbenzol, $C_6H_5 . CH : CH . CH_3$, das n-Propylbenzol, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

b) Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.

Organomagnesiumverbindungen reagieren, wie später näher ausgeführt wird, mit Ameisensäureester unter Bildung sekundärer Alkohole.

---

[1]) Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3083 [1903].

[2]) A. Werner und Zilkens, Daselbst **36** [1903], 2116, 3618. J. Houben, ebenda **36**, 3083 [1903]. Ebenda **37**, 488 [1904].

[3]) Tissier und Grignard, Compt. rend. **132**, 1182 [1901].

[4]) A. Klages und Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3506 [1902]. Daselbst **37** [1904], 649, 1447.

mit allen anderen Estern erzeugen sie tertiäre Alkohole [1]). Manche der gebildeten tertiären Alkohole sind sehr unbeständig und gehen spontan oder, wie Béhal gezeigt hat, unter gewissen Reaktionsbedingungen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe über.

Die Untersuchungen von Béhal [2]) haben ergeben, daß die Magnesiumhalogenalkylverbindungen auf zyklische Ester in folgender Weise einwirken: die durch Addition von 1 Mol. Ester und 1 Mol. Magnesiumhalogenalkyl entstehende Verbindung der Formel I addiert noch ein zweites Molekül, und es entsteht eine Verbindung der Formel II.

$$\underset{\text{I.}}{\begin{matrix} R.C(CH_3).O.C_2H_5 \\ | \\ O.Mg.J \end{matrix}} + J.Mg.CH_3 = \underset{\text{II.}}{\begin{matrix} R.C(CH_3)_2 \\ | \\ O.Mg.J \end{matrix}} + J.Mg.OC_2H_5$$

Die Verbindung der Formel II wandelt sich in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff der Formel

$$\begin{matrix} R.C:CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

um. Möglicherweise bildet sich intermediär der entsprechende tertiäre Alkohol. In allen Fällen entsteht der Kohlenwasserstoff, nur Methylsalicylsäuremethylester ergab den entsprechenden Alkohol.

Auch die bei der Einwirkung von Säurechloriden sowie von Ketonen und Aldehyden auf Organomagnesiumverbindungen entstehenden tertiären Alkohole verwandeln sich in vielen Fällen, infolge von Wasserabspaltung, in ungesättigte Kohlenwasserstoffe [3]).

So haben C. Hell und seine Mitarbeiter [4]) auf diese Weise Phenylpropene erhalten insbesondere durch Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit aromatischen Ketonen und Aldehyden (s. Tabelle S. 81, 82).

Die Untersuchungen von C. Hell und seinen Schülern lassen deutlich erkennen, welchen Einfluß die Stellung einer Oxalkylgruppe in den Phenyläthylkarbinolen auf deren Beständigkeit ausübt. In sämtlichen Fällen nämlich, in welchen die Methoxylgruppe in der p-Stellung sich befand, war die Darstellung der Karbinole nach der Grignardschen Synthese wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie Wasser abspalteten und in Alkylenderivate übergingen, entweder gar nicht möglich, oder die erhaltenen Karbinole waren so leicht zersetzlich, daß schon bei der Destillation dieser Uebergang stattfand.

Auch aus ungesättigten Aldehyden und Ketonen, welche die

---

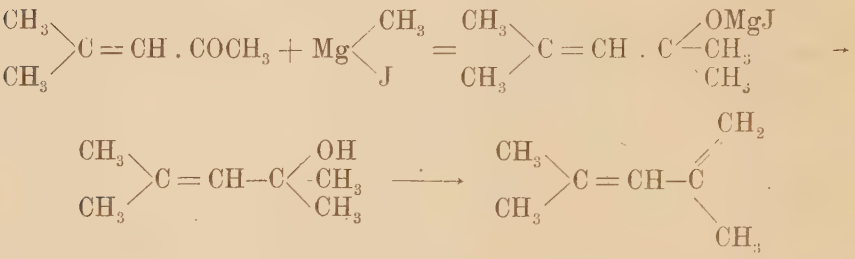
[1]) Grignard, Compt. rend. **132**, 336 [1901].

[2]) Béhal, Compt. rend. **132**, 480 [1901].

[3]) Zum Beispiel Grignard und Tissier, Compt. rend. **132**, 1182 [1901].

[4]) C. Hell und seine Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. **37** [1904], 225, 230, 453, 1429, 4188.

Aethylenbindung der CO-Gruppe benachbart enthalten, entstehen manchmal unbeständige Alkohole, die leicht unter Wasserabspaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen [1]), z. B.:



A. Klages [2]) hat ferner gefunden, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, welche sich bei der Einwirkung von Ketonen auf Alkylmagnesiumsalze als Nebenreaktion vollzieht, zur Hauptreaktion wird, wenn man die Versuchsbedingungen ändert.

Grignard bringt auf 1 Mol. des Ketons (Acetophenon) 1 Mol. Jodmethyl und 1 Atom Magnesium in der Kälte zur Wirkung.

Bringt man auf 1 Mol. des Ketons aber 2 Mol. Jodalkyl und 2 Atome Magnesium in Anwendung und erhitzt, nach dem Abdestillieren des Aethers, das Reaktionsgemisch mehrere Stunden auf 100° oder höher, so entsteht ausschließlich das zugehörige Aethylenderivat [3]), bei Verwendung von Acetophenon z. B. Methyl(1¹)-vinylbenzol.

Die Reaktion ist, wie es scheint, allgemeinster Anwendung fähig und, wie aus der Tabelle S. 79 ff. ersichtlich, zur Synthese von Aethylenbenzolen der mannigfachsten Art verwertet worden. (Ueber das Verhalten derselben bei der Reduktion vergl. man S. 76.)

Diesen Bildungsweisen 1¹-alkylierter Styrole konnte A. Klages [4]) noch eine einfache anreihen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß durch Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf die Jodalkylmagnesiumverbindungen der Ketone neue stickstoffhaltige Salze entstehen, die bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren bisweilen ganz glatt in 1¹-alkylierte Styrole und die anorganischen Bruchstücke zerfallen: zum Beispiel:

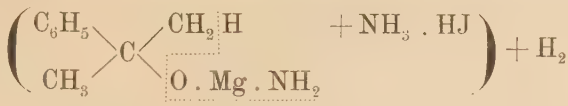
---

[1]) Grignard, Compt. rend. **130**, 1322 [1900]; A. Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2649 [1902].

[2]) Klages, Daselbst **35**, 2633 [1902].

[3]) Die Magnesiumhalogenalkyle wirken also hier als wasserabspaltendes Mittel auf den zunächst entstandenen tertiären Alkohol.

[4]) Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3506 [1902].



$$Mg(OH)_2 + NH_4J + NH_3 + C_6H_5 . C(CH_3) : CH_2.$$

Fassen wir das vorhergehende kurz zusammen, so können wir sagen:

Arylierte Aethylene lassen sich nach der Grignardschen Reaktion entweder direkt oder aus Karbinolen gewinnen, die man nach dieser Reaktion aus Aldehyden, Ketonen und Säureestern, Alkyl- und Arylhalogeniden in weitestem Umfange herstellen kann. Direkt entstehen sie besonders dann, wenn man die Grignardsche Reaktion mit einem Ueberschuß von Magnesiumjodalkyl durchführt und das Reaktionsgemisch nach dem Verdunsten des Aethers noch längere Zeit erhitzt.

Tabellarische Uebersicht [1]).

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Acetylchlorid	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2C : CH_2$	Tissier u. Grignard, Compt. rend. **132**, 1182; C.B. **1901** I, 1357.
Phosgen	Isoamylmagnesiumbromid	$(C_5H_{11})_2C : CH . CH_2 . CH(CH_3)_2$	Grignard, Compt. rend. **136**, 815; C.B. **1903** I, 1077.
Phenylanisylketon	Aethylmagnesiumjodid	1-Phenyl-1-anisylpropen-(1) $(C_6H_5)(CH_3O . C_6H_4)C : CH . CH_3$	Hell u. Stockmayer, Ber.[2]) **37**, 225 [1904].
Mesityloxyd	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-2,4-pentadiën-2,4 $(CH_3)_2C : CH . C(CH_3) : CH_2$	Grignard, Compt. rend. **130**, 1322; C.B. **1900** II. 33.
Benzylidenaceton	Methylmagnesiumjodid	1-Phenyl-3-methyl-butadiën(1,3) $C_6H_5 . CH : CH . C(CH_3) : CH_2$	Klages, Ber. **35**. 2651 [1902].
Benzylidenaceton	Aethylmagnesiumjodid	1-Phenyl-3-methyl-pentadiën (1,3) $C_6H_5 . CH : CH . C(CH_3) : CH . CH_3$	Ebenda.

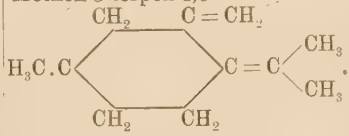
[1]) Die Abkürzung C.B. bedeutet Chemisches Central-Blatt.

[2]) Die Abkürzung bedeutet hier und in den folgenden Tabellen „Ber. d. deutsch. chem. Ges."

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Acetopseudocumol	Aethylmagnesiumjodid (2 Mol.)	1,3,4-Trimethyl-6-Methopropenylbenzol $(CH_3)_3C_6H_2 . C(CH_3) : CH . CH_3$	Klages, Ber. **35** [1902], 2633, 3506.
Acetophenon	Methylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Metho-(1[1])-vinylbenzol $C_6H_5 . C(CH_3) : CH_2$	Ebenda.
Acetophenon	Aethylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Metho-(1[1])-propen-(1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . CH_3$	Ebenda.
p-Jodacetophenon	Aethylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Metho-(1[1])-propen-(1[1])-yl-4-jodbenzol $J . C_6H_4 . C(CH_3) : CH . CH_3$	Ebenda.
Acetophenon	Propylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Metho-(1[1])-buten-(1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_3$	Ebenda.
Acetophenon	Amylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Dimetho-(1[1],1[4])-penten-(1[1])-ylbenzol $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH(CH_3)_2$	Ebenda.
Benzophenon	Methylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Asymm. Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2C : CH_2$	A. Klages, Ber. **35**, 2646 [1902]; **37**, 1447 [1904]. Heil u. Bauer, Ber. **37**, 230 [1904].
Benzophenon	Aethylmagnesiumjodid (2 Mol.)	1.1-Diphenylpropen-(1) $(C_6H_5)_2C : CH . CH_3$	Ebenda.
Desoxybenzoin	Methylmagnesiumjodid (2 Mol.)	1.2-Diphenylpropen-(1), α-Methylstilben $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . C_6H_5$	Ebenda.
Benzaldehyd	Aethylmagnesiumjodid	Aethylphenylkarbinol und dieses zum Propenylbenzol $C_6H_5 . CH : CH . CH_3$	Klages. Ber. **36**, 621 [1903].
Benzaldehyd	Optisch-aktivem Amyljodid	Optisch-aktiven Hexenylbenzol $C_6H_5 . CH : CH . CH(CH_3) . C_2H_5$	Klages u. Sautter, Ber. **37**, 649 [1904].
Benzophenon	Propylmagnesiumjodid	Diphenyl-propylkarbinol und dieses zum 1,1-Diphenyl-buten-1 $(C_6H_5)_2C : CH . C_2H_5$	Klages u. Heilmann, Ber. **37**, 1447 [1904].
Desoxybenzoin	Aethylmagnesiumjodid	Phenyl-benzyl-äthyl-karbinol und dieses zum 1,2-Diphenyl-buten-1 (α Aethylstilben) $(C_6H_5)(C_2H_5)C : CH(C_6H_5)$	Ebenda.
Heptoylbenzol	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylhexylkarbinol und dieses zum 1,1-Diphenyl-n-hepten-1 $(C_6H_5)_2C : CH . C_5H_{11}$	Ebenda.
Desoxybenzoin	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-benzyl-karbinol und dieses zum Triphenyläthylen $(C_6H_5)_2C : CH . C_6H_5$	Ebenda.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Aceton	Benzylmagnesiumbromid	Dimethyl-benzyl-karbinol und dieses zum Metho-(2[1])-propen-(1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . CH : C(CH_3) . CH_3$	Grignard, Compt. rend. **130**, 1324.
Phenylessigester	Aethylmagnesiumjodid	Diäthyl-benzyl-karbinol und dieses zum Aetho-(2[1])-buten-(1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . CH : C(C_2H_5) . CH_2 . CH_3$	Klages, Ber. **37**, 1721 [1904].
Isobutyryl-benzol	Aethylmagnesiumjodid	Phenyl-isopropyl-äthyl-karbinol und dieses zum Aetho-(1[1])-metho-(2[1])-propen-(1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . C(C_2H_5) : C(CH_3) . CH_3$	Ebenda.
Isobutyryl-benzol	Propylmagnesiumjodid	Phenyl-propyl-isopropyl-karbinol und dieses zum Propo-(1[1])-metho-(2[1])-propen (1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . C(C_3H_7) : C(CH_3) . CH_3$	Ebenda.
Mesityloxyd	Phenylmagnesiumbromid	Trimetho-phenyl-allen $C_6H_5 . C(CH_3) : C : C(CH_3)_2$ und dieses durch Reduktion Dimetho-(1[1].1[3])-buten-(1[2])-yl-benzol $C_6H_5 . CH(CH_3) . CH : C(CH_3)_2$	Ebenda 2301.
Acetophenon	Isobutylmagnesiumjodid	Dimethobutylolbenzol und dieses weiter Dimetho-(1[1], 1[3])-buten-(1[1])-yl-benzol $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . CH(CH_3) . CH_3$	Ebenda.
Zimtaldehyd	Methylmagnesiumjodid (großem Ueberschuß)	1-Phenyl-butadiën-1.3 $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH_2$ und dieses zum 1-Phenyl-buten-2 $C_6H_5 . CH_2 . CH : CH . CH_3$	Klages, Ber. **37**, 2301 [1904].
Benzaldehyd	Propylmagnesiumjodid	Phenylpropylkarbinol und dieses zum 1-Phenyl-buten-1 $C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . CH_3$	Ebenda.
Benzylaceton	Methylmagnesiumjodid	Metho-(1[3])-butylol-(1[3])-benzol und dieses zum 1-Phenyl-3-methyl-buten-2 $C_6H_5 . CH_2 . CH : C(CH_3)_2$	Ebenda.
Benzylaceton	Aethylmagnesiumjodid	Metho-(1[3])-pentylol-(1[3])-benzol u. dieses zum 1-Phenyl-3-methyl-penten-2 $C_6H_5 . CH_2 . CH : C(CH_3)(C_2H_5)$	Ebenda.
Benzaldehyd	Isobutylmagnesiumjodid	Phenyl-isobutyl-karbinol u. dieses zum 1-Phenyl-3-methyl-buten-1 $C_6H_5 . CH : CH . CH(CH_3)_2$	Ebenda.
Benzaldehyd	Benzylmagnesiumchlorid	Phenylbenzylkarbinol und dieses zum Stilben $C_6H_5 . CH : CH . C_6H_5$	C. Hell u. seine Schüler, Ber. **37** [1904], 453.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Anisaldehyd	Benzylmagnesiumchlorid	p-Methoxystilben $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$	C. Hell u. seine Schüler, Ber. **37** [1904], 225, 453, 1429.
Acetophenon	Benzylmagnesiumchlorid	Phenyl-benzyl-methyl-karbinol u. dieses zum α-Methylstilben $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$	Ebenda.
Benzophenon	Benzylmagnesiumchlorid	Diphenyl-benzyl-karbinol und dieses zum α-Phenylstilben $(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$	Ebenda.
Piperonal	Benzylmagnesiumchlorid	Methylenäther des 3,4-Dioxystilbens $C_6H_3(O_2CH_2).CH:CH.C_6H_5$	Ebenda.
Anisylphenylketon	Aethylmagnesiumjodid	Anisyl-phenyl-propen $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)C:CH.C_6H_5$	Ebenda.
Piperonal	Methylmagnesiumjodid	Methylpiperonylalkohol u. dieses zum 1-Vinyl-3,4-dioxybenzol-methylenäther $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3.CH:CH_2$	Klages, Ber. **36**, 3595 [1903]. E. Mameli, Gaz. chim. ital. **34**, 358. C.B. **1904** II, 214.
Piperonal	Aethylmagnesiumjodid	Aethylpiperonylalkohol und dieser zum Isosafrol $CH_2O_2C_6H_3CH:CH.CH_3$	E. Mameli, Atti R. Accad. dei Linc. [5] **13** II, 315; C.B. **1904** II, 1568.
ω-Bromstyrol	Methylmagnesiumjodid	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$	Tiffeneau, Compt. rend. **139**, 481; C.B. **1904** II, 1038.
$C_6H_5.C(CH_3)(OMgBr).CH_2Cl$	Phenylmagnesiumbromid	α-Methylstilben $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$	Ebenda.
Allylbromid	Phenylmagnesiumbromid	Allylbenzol	Ebenda.
Allylbromid	p-Anisylmagnesiumbromid	Esdragol	Ebenda.
p-Anisylphenyl-keton	Methylmagnesiumjodid	p-Anisyl-phenyl-monobromäthylen $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)C:CH.Br$	Störmer u. Simon, Ber. **37**, 4163 [1904].
Acetophenon	α-Naphtylmagnesiumbromid	α-Naphtyl-phenyl-äthylen	Ebenda.
p-Brombenzophenon	Methylmagnesiumjodid	p-Bromdiphenyläthylen	Ebenda.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Methylheptenon	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-2,6-heptadiën-4,6 $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH : CH . C(CH_3) : CH_2$	Grignard, Ann. de l'Univers. de Lyon **1901**, 1. C.B. **1901** II, 624.
Citral	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-2,6-nonatrien-2,6,8 $(CH_3)_2C : CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) : CH . CH : CH_2$	Ebenda.
Pulegon	Methylmagnesiumjodid	Methen-3-terpen-4,8 	Ebenda.
Menthon	Methylmagnesiumjodid	Methen-3-menthan	Ebenda.
Benzylidenaceton	Methylmagnesiumjodid	Phenyl-1-methyl-3-butadiën-1,3 $C_6H_5 . CH : CH . C(CH_3) : CH_2$	Ebenda.
β-Naphtylmethylketon	Methylmagnesiumjodid	β-Naphtylmethoäthen $C_{10}H_7 . C(CH_3) : CH_2$	Ebenda.
β-Naphtylmethylketon	Isoamylmagnesiumbromid	β-Naphtyl-5-methyl-2-hexen?	Ebenda.
m-Aethoxybenzaldehyd	Aethylmagnesiumjodid	m-Propenyl-phenetol $C_2H_5O . C_6H_4 . CH : CH . CH_3$	Klages, Ber. **37**, 3987 [1904].
Acetoanisol	Aethylmagnesiumjodid	1^1-Methopropen-(1^1)-yl-4-phenolmethyläther $CH_3O . C_6H_4 . C(CH_3) : CH . CH_2$	Ebenda.
Anisaldehyd	Propylmagnesiumjodid	p-Butenylanisol	Ebenda.
Oenanthol	Anisylmagnesiumjodid	ψ-Heptenylanisol $CH_3O . C_6H_4 . CH : CH . C_5H_{11}$	Ebenda.
Anisaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	Anethol, $CH_3O . C_6H_4 . CH : CH . CH_3$	Béhal u. Tiffeneau, Compt. rend. **132**, 561 [1902]. Hell u. Hofmann, Ber. **37**, 4188 [1904].

c) Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe aus Organomagnesiumverbindungen.

Es liegen bis jetzt in dieser Richtung nur wenig Untersuchungen vor und selbst die wenigen sind noch nicht vollständig abgeschlossen. Deshalb möge nachfolgendes darüber genügen.

Jotsitch[1]) erhielt beim Durchleiten von reinem trockenem Acetylen durch eine ätherische Lösung von Aethylmagnesiumbromid unter Entwicklung von Aethan die Verbindung BrMgC : CMgBr. Die höheren Homologen des Acetylens ergaben unter den gleichen Bedingungen die entsprechenden Verbindungen RC : CMgBr. Diese Magnesiumacetylene zeigen ein Verhalten wie die Grignardschen Organomagnesiumverbindungen, bilden mit Wasser den entsprechenden Acetylenkohlenwasserstoff zurück, liefern mit Ketonen tertiäre Acetylenalkohole, mit Aldehyden sekundäre Alkohole etc. Alle diese Acetylenverbindungen enthalten immer die -C : C-Gruppe mitten im Molekül zwischen zwei C-Atomen.

Unabhängig von Jotsitch hat Bernardo Oddo[2]) beim Ueberleiten von Acetylen über Phenylmagnesiumbromid eine Acetylenverbindung erhalten, in der nur ein Wasserstoff durch das Radikal MgBr substituiert war, und aus der sich synthetisch Acetylenderivate (Kohlenwasserstoffe etc.) gewinnen ließen, die die Gruppe -C : C am Ende des Moleküls enthielten.

Ferner ist zu erwähnen, daß Jodoform mit Magnesium in Gegenwart von Aether ausschließlich Acetylen bildet[3]).

Anhang: Umwandlung der Monochlor- und Monobromderivate der Kohlenwasserstoffe in Monojodderivate[4]).

Versetzt man die ätherische Lösung eines Alkylmagnesiumchlorids oder -bromids allmählich mit fein zerriebenem Jod, so bildet sich das betreffende Alkyljodid in guter Ausbeute:

$$RMgBr + J_2 = RJ + MgBrJ.$$

Auf diese Weise wurden Propylbromid, Isoamylchlorid, Brom-

[1]) Jotsitch, Bull. Soc. Chim. **28**, 922; **30**, 208 [1904].
[2]) Bernardo Oddo, Atti R. [5] **13** II, 187. C.B. **1904** II, 943.
[3]) F. Bodroux, Compt. rend. **136**, 1138 [1903].
[4]) F. Bodroux Compt. rend. **135**, 1350 [1902]; **136**, 1138 [1903].

benzol und Brom-p-toluol in einer Ausbeute von 80% in die entsprechenden Jodverbindungen übergeführt. Aus p-Dibrom-, m-Dibrom-, p-Bromchlorbenzol, 1,4-Dibromnaphtalin wurden bezw. erhalten p-Bromjod-, m-Bromjod-, p-Chlorjodbenzol, 1,4-Bromjodnaphtalin.

II.

Synthesen von primären, sekundären und tertiären Alkoholen.

Primäre Alkohole.

Mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen reagieren die Organomagnesiumsalze im allgemeinen nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!CO + R'\cdot MgX = \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} R' \\ OMgX \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + R'\cdot MgX = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} R' \\ OMgX \end{matrix}$$

Durch Wasser und verdünnte Säuren werden die Reaktionsprodukte zerlegt; aus den Aldehyden entstehen sekundäre, aus den Ketonen tertiäre Alkohole[1]).

Trioxymethylen reagiert nach Art der Aldehyde, nur wesentlich langsamer, und es läßt sich mit ihm die Synthese primärer Alkohole bewirken[2]).

Aus Trioxymethylen und Aethyl- bezw. Isobutyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Cyklohexylmagnesiumchlorid wurden so erhalten *n-Propyl-* bezw. *Isoamyl-*[3]), *Isohexyl-*, *Phenyläthylalkohol*[2]), $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . OH$, und *Cyklohexylkarbinol*[4]), $C_6H_{11} . CH_2 . OH$.

Die Reaktion zwischen Organomagnesiumderivaten und Aethylenoxyd[5]) vollzieht sich teilweise im Sinne der Gleichung:

$$RMgBr + \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O = RCH_2 . CH_2 . O . MgBr$$

---

[1]) Grignard, Compt. rend. **130**, 1322 [1900]. Zelinsky und Gutt, Ber. **35**, 2140 [1902].

[2]) Grignard und Tissier, Compt. rend. **134**, 107 [1902]. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 953 [1903].

[3]) J. Rainer, Monatsh. f. Chem. **25**, 1035 [1904].

[4]) Sabatier und Mailhe, Compt. rend. **139**, 343 [1904]. Acree, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2753 [1904].

[5]) E. E. Blaise, Compt. rend. **134**, 551 [1902]. Man vergl. auch A. Kling, Compt. rend. **137**, 756 [1903]. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 16 [1904].

und führt demgemäß ebenfalls zu primären Alkoholen, in der Hauptsache entsteht aber hierbei Aethylenbromhydrin, indem die Organomagnesiumverbindung sich in das Radikal RMg und Halogen spaltet:

$$RMgBr + (CH_2)_2O = Br . CH_2 . CH_2 . O . MgR$$

Nach Ansicht von V. Grignard[1]) bildet sich bei der Einwirkung des Aethylenoxyds auf die Organomagnesiumverbindung zunächst die Verbindung $<(CH_2)_2>O(R)MgX$, die, wenn man sie mit Wasser zersetzt, das Aethylenoxyd wieder abspaltet, welches dann auf das ebenfalls in Freiheit gesetzte Magnesiumsalz unter Bildung von Bromhydrin reagiert. Wird jedoch der Aether abdestilliert, so tritt Sprengung des Aethylenringes ein, und aus der Verbindung $R . CH_2 . CH_2 . OMgX$ (II. Phase) erhält man beim Zersetzen mit Wasser das zweithöhere Homologe des Alkohols R . OH. So führte die Kombination von Aethylenoxyd mit Aethylmagnesiumbromid zum *n-Butylalkohol*, diejenige mit Isoamylmagnesiumbromid zum *Isoheptylalkohol*, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$.

Eine Bildungsweise der Alkohole (man vergl. auch das Kapitel Synthese von Phenolen S. 118) besteht ferner darin, daß man durch die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur trockenen Sauerstoff oder Luft leitet. Der Sauerstoff tritt dabei im Sinne der Gleichung

$$R . MgBr + O = R . O . MgBr$$

in Reaktion. So entsteht, wenn man in eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid Sauerstoff einleitet und die Reaktionsmasse, ohne Zweifel aus $C_6H_5CH_2 . O . MgCl$ bestehend, mit Wasser zersetzt, *Benzylalkohol* in einer Ausbeute von 80 %[2]). In analoger Weise liefert Phenyläthylmagnesiumbromid den *Phenyläthylalkohol*[3]) $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . OH$.

Sekundäre Alkohole.

Eine größere Anzahl von sekundären Alkoholen ist zunächst durch Einwirkung von Aldehyden auf Organomagnesiumverbindungen hergestellt worden (s. S. 85).

[1]) Compt. rend. **136**, 1260 [1903]. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 944 [1903].
[2]) L. Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 1051 [1903].
[3]) Grignard, Compt. rend. **138**, 1048 [1904].

Grignard[1]) erhielt aus:

Acetaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: Isopropylalkohol.
Isovaleraldehyd	+ $C_4H_9 . Mg . J$	: Diisobutylkarbinol, $[(CH_3)_2CH . CH_2]_2CHOH$.
Crotonaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: Pentenol-(2,4), $CH_3 . CH : CH . CHOH . CH_3$.
Methyläthylakrolein	+ $CH_3 . Mg . J$	: Methyl-3-hexen-3-ol-2 $CH_3 . CH . (OH) . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_3$.
Crotonaldehyd	+ $C_5H_{11} . Mg . J$	: Methyl-2-okten-6-ol-5 $(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2 . CHOH . CH : CH . CH_3$.
Citronellal	+ $C_2H_5 . Mg . J$	: Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8.
Benzaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: Phenylmethylkarbinol.
Benzaldehyd	+ $C_2H_5 . Mg . J$	: Phenyläthylkarbinol.
Benzaldehyd	+ $C_3H_7 . Mg . Br$	: Phenylpropylkarbinol.
Benzaldehyd	+ $i . C_3H_7 . Mg . Br$	: Phenylisopropylkarbinol.
Benzaldehyd	+ $i . C_4H_9 . Mg . Br$	: Phenylisobutylkarbinol.
Benzaldehyd	+ $i . C_5H_{11} . Mg . Br$	: Phenylisoamylkarbinol.
Furfurol	+ $i . C_5H_{11} . Mg . Br$	: Isoamylfurfurkarbinol.

Ferner wurden dargestellt aus:

Chloral	+ CH_3MgJ	: Trichlorisopropylalkohol[2]), $Cl_3C . CHOH . CH_3$.
Acetaldehyd	+ Hexahydrophenylmagnesiumchlorid	: Methylcyklohexylkarbinol[3]).
Isoamylaldehyd	+ Hexahydrophenylmagnesiumchlorid	: Isoamylcyklohexylkarbinol[4]).
Benzaldehyd	+ Hexahydrophenylmagnesiumchlorid	: Phenylcyklohexylkarbinol[4]).
Benzaldehyd	+ α-$C_{10}H_7 . Mg . Br$	: Phenyl-α-Naphtylkarbinol[4]).
Anisaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: p-Methoxyphenylmethylkarbinol[5]).
Anisaldehyd	+ $C_2H_5 . Mg . J$	: p-Methoxyphenyläthylkarbinol[6]).
m-Methoxybenzaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: m-Methoxyphenyläthylkarbinol[5]).
o-Methoxybenzaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: o-Methoxyphenyläthylkarbinol[5]).
o-Aethoxybenzaldehyd	+ $C_2H_5 . Mg . J$	: o-Aethoxyphenyläthylkarbinol[7]).

---

[1]) Grignard, Annales de l'Univers. de Lyon **1901**, 1. C.B. **1901** II, 623.

[2]) L. Henry, Compt. rend. **138**, 205 [1904]. C.B. **1904** I, 636. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. D.R.P. Nr. 151545, C.B. **1904** I, 1586.

[3]) L. Bouveault, Bull. Soc. Chim. **29**, 1049. C.B. **1903** II, 1437. Acree, Ber. **37**, 2753 [1904].

[4]) P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend. **139**, 343. C.B. **1904** II, 704. Acree, Ber. **37**, 2753 [1904].

[5]) Klages und Eppelsheim, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3584 [1903].

[6]) Hell und Hofmann, Daselbst **37**, 4188 [1904].

[7]) Klages, Daselbst **37**, 3987 [1904].

Piperonal	+ $CH_3 . Mg . J$	: 1-Aethylol-3,4-methylendioxybenzol[1]).
Piperonal	+ $C_2H_5 . Mg . J$	: Aethylpiperonylalkohol[1]).
p-Dimethylamino-benzaldehyd	+ $C_6H_5 . Mg . Br$	: p-Dimethylaminobenzhydrol[2]).
Zimtaldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: 1-Phenyl-3-methylallylalkohol[3]), $C_6H_5 . CH : CH . CH(CH_3)OH$.
Zimtaldehyd	+ $C_6H_5 . Mg . Br$	: 1,3-Diphenylallylalkohol[4]).
α-Bromzimt-aldehyd	+ $CH_3 . Mg . J$	: 1-Phenyl-2-brom-3-methylallylalkohol[3]).
Cumarin	+ $C_6H_5 . Mg . Br$	: Diphenyl-o-cumaralkohol[5]).

Die Einwirkung von Säureestern auf Organomagnesiumverbindungen führt ebenfalls zu Alkoholen, entsprechend folgender Gleichung:

$$R . CO . OC_2H_5 + 2\,Mg\!<\!\begin{matrix}R_1\\X\end{matrix} \;=\; R . C\!<\!\begin{matrix}O . MgX\\R_1\\R_1\end{matrix} \;+\; Mg\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\X\end{matrix}$$

Verwendet man Ameisensäureester, so entstehen sekundäre Alkohole; alle anderen Ester erzeugen tertiäre Alkohole. Grignard, der diese Reaktion zuerst studierte, fand, daß aus Ameisensäureester und den höheren Gliedern der Magnesiumverbindungen ein Gemisch von Karbinol und Formiat entsteht.

Von sekundären Alkoholen stellte er dar aus Aethylformiat und Aethyl-, bezw. Isoamyl- und Isobutylmagnesiumbromid: *Diäthylkarbinol*, *Diisoamylkarbinol* und dessen Formiat, *Diisobutylkarbinol* und dessen Formiat[6]).

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Phosgen (in Form der 20%igen Toluollösung) auf 2 Mol. einer gemischten Organomagnesiumverbindung entsteht an Stelle des zu erwartenden Ketons der sekundäre Alkohol R . CHOH . R und der tertiäre Alkohol R_3COH, häufig begleitet von seinem Dehydratationsprodukt (s. S. 79). Die Einwirkung von 1 Mol. Phosgen auf 3 Mol. der Organomagnesiumverbindung führt bei den ersten Gliedern zu den tertiären Alkoholen. Bei den höheren Gliedern der Magnesiumver-

[1]) Mameli, Gaz. chim. ital. **34** I, 358. C.B. **1904** II, 214. Atti R. Accad. dei. Linc. [5] **13** II, 315; C.B. **1904** II, 1567.

[2]) F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1733 [1904].

[3]) J. Sand und F. Singer, Daselbst **35**, 3185 [1902].

[4]) E. P. Kohler, Amer. Chem. J. **31**, 642. C.B. **1904** I, 445.

[5]) J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 489 [1904].

[6]) Grignard, Compt. rend. **132**, 336. C.B. **1901** I, 612. Daß sich bei der Umsetzung von Ameisensäureester mit Organomagnesiumverbindungen je nach den Versuchsbedingungen auch Aldehyde bilden können, wird an späterer Stelle erörtert.

bindungen entstehen neben den tertiären auch die sekundären Alkohole, so aus Propylmagnesiumbromid ein Gemisch von *Dipropyl-* und *Tripropylkarbinol*, und aus Isoamylmagnesiumbromid ein Gemisch von *Di-* und *Triisoamylkarbinol*[1]). Ameisensäureester oder Phosgen liefern mit Hexahydrophenylmagnesiumchlorid *Dicyklohexylkarbinol*[2]) $(C_6H_{11})_2$: CHOH.

Tertiäre Alkohole.

Zu den bereits erwähnten Bildungsweisen (s. S. 85) ist noch zu bemerken, daß man an Stelle von Säureestern auch die Karboxylderivate der Organomagnesiumverbindungen von der allgemeinen Formel RCOOMgX mit den Organomagnesiumverbindungen vom Typus R'MgX ($^3/_2$ Mol.) in Reaktion bringen kann, wobei tertiäre Alkohole nach folgenden Gleichungen entstehen[3]):

$$\begin{aligned} RCOOMgX + R'MgX &= RR'C(OMgX)_2 \\ RR'C(OMgX)_2 + R'MgX &= RR'_2C \,.\, OMgX + (MgX)_2O \\ RR'_2C \,.\, OMgX + H_2O &= RR'_2C \,.\, OH + Mg{<}^{OH}_{X}. \end{aligned}$$

Es wurden so dargestellt: *Diäthylisoamylkarbinol, Isobutyldiisoamylkarbinol, Phenyldiäthylkarbinol, Äthyldiphenylkarbinol.*

Versucht man diese Methode auf $C_6H_5CH_2COOMgCl$ anzuwenden, und läßt auf diese Verbindung $^3/_2$ Mol. Aethylmagnesiumbromid einwirken, so erfolgt Abspaltung von Aethan unter Bildung der Verbindung C_6H_5 . CH(MgBr) . COOMgBr. Läßt man auf diese Verbindung von neuem C_2H_5MgBr bei Wasserbadtemperatur einwirken, so erhält man an Stelle des erwarteten Benzyldiäthylkarbinols Toluol, Dibenzyl und Phenylessigsäure[3]).

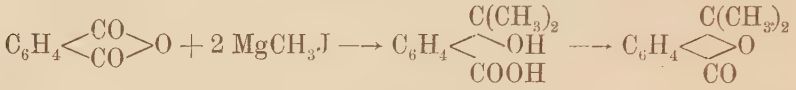
Auch bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden auf Organomagnesiumverbindungeu entstehen tertiäre Alkohole.

So haben z. B. Grignard und Tissier[4]) bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumjodiden auf Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid tertiäre Alkohole und daneben die freien Säuren erhalten.

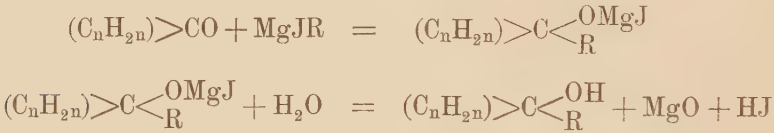
H. Bauer[5]) konnte durch Einwirkung von Alkylmagnesiumver-

[1]) Compt. rend. **136**, 815 [1903].
[2]) P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend. **139**, 343 [1904].
[3]) Grignard, Compt. rend. **138**, 152 [1904]. Bull. Soc. Chim. **31**, 751 [1904].
[4]) Compt. rend. **132**, 683.
[5]) H. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 735 [1904].

bindungen auf Phtalsäureanhydrid Dialkylphtalide gewinnen; hierbei bilden sich wohl auch zunächst tertiäre Alkohole, Oxykarbonsäuren, welche aber sogleich Wasser abspalten und das Phtalid liefern entsprechend dem Schema:

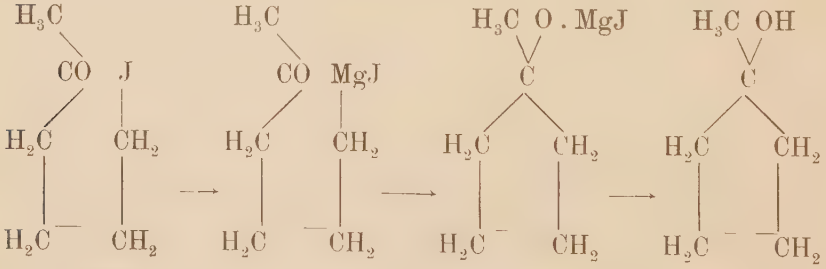


N. Zelinsky[1]) zeigte, daß auch zyklische Ketone, welche aus ringförmigen Polymethylenen durch Behandlung mit Säurechloriden und Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid leicht erhältlich sind, sich durch Umsetzung mit Magnesium und Halogenalkylen in zyklische tertiäre Alkohole überführen lassen.



G. Wagner, Moycho und Zienkowski[2]) haben durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Kampfenilon einen Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}$. OH erhalten, dessen Konstistution noch nicht aufgeklärt ist.

Als interessante Anwendung des Umsatzes von Ketonen und Organomagnesiumverbindungen auf intramolekulare Verhältnisse ist die Synthese von *Methylcyklopentanol* durch Einwirkung von Magnesium auf 1-Jod-5-Hexanon zu erwähnen[3]):

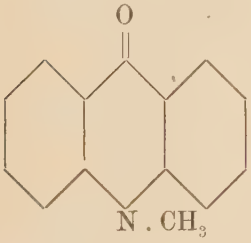


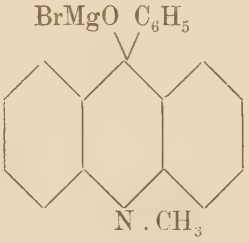
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2877 [1901]; **35**, 2683 [1902].

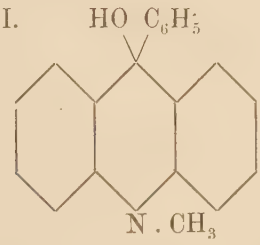
[2]) Daselbst **37**, 1036 [1904].

[3]) Zelinsky und Moser, Daselbst **35**, 2684 [1902]. Ueber eine ähnliche, von Brühl entdeckte Reaktion in der Kampfergruppe vergl. man spätere Ausführungen.

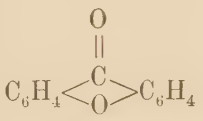
H. Bünzly und H. Decker[1]) haben am N-Methylacridon (I) gezeigt, daß auch die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Cyklaminonen zu tertiären Alkoholen führt. Sie erhielten aus dem Reaktionsprodukt *Oxydihydromethylphenylacridin* (III), so daß also die Synthese folgenden Verlauf nimmt:

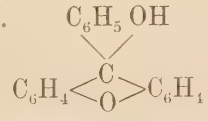
I. 

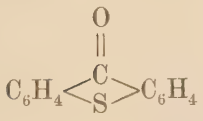
+ C_6H_5MgBr =
II. 

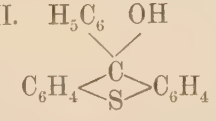
III. 

In analoger Weise wurden erhalten[2]) aus Xanthon (IV) *Phenyl-xanthenol* (Karbinolform des Phenyl-xanthoniumhydroxyds V) und aus Thioxanthon (VI) das *Phenyl-thioxanthenol* (Karbinolform des Phenyl-thioxanthoniumhydroxyds VII).

IV. 

⟶ V. 

VI. 

⟶ VII. 

Die Produkte, welche sich bei der Einwirkung von magnesium-

[1]) H. Bünzly und Decker, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 575 [1904].
[2]) Ebenda 2931; Ullmann und Engi, ebenda 2367.

organischen Verbindungen auf Phtalimid und das demselben verwandte Saccharin bilden, sind zwar auch tertiäre Alkohole, sollen jedoch an späterer Stelle besprochen werden.

Die Einwirkung der Alkylmagnesiumverbindungen auf Chlorkohlensäureester führt, wenn der Chlorkohlensäureester stets im Ueberschuß vorhanden ist, zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säureestern (siehe spätere Ausführungen); andernfalls setzt sich der entstehende Ester mit der Alkylmagnesiumverbindung weiter um unter Bildung von tertiären Alkoholen[1]):

$$R.CO_2C_2H_5 + 2\,R.MgBr = C_2H_5O.MgBr + R_3C.O.MgBr \longrightarrow R_3.C.OH.$$

Die von F. Weigert[2]) studierte Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf magnesiumorganische Verbindungen führt im wesentlichen zu Thiolsäuren und zu tertiären Alkoholen $R_3.C.OH$. Die Ausbeute an den einzelnen Produkten schwankt mit den Versuchsbedingungen.

G. Schroeter[3]) hat nachgewiesen, daß sich der Reaktionsverlauf zwischen Phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd durch folgende drei Phasen zum Ausdruck bringen läßt:

I. $C_6H_5MgBr \xrightarrow{CO_2} C_6H_5.CO.OMgBr$ (Benzoesäure)

II. $2\,C_6H_5MgBr \xrightarrow{CO_2} (C_6H_5)_2C{<}^{OMgBr}_{OMgBr}$ (Benzophenon)

III. $3\,C_6H_5MgBr \xrightarrow{CO_2} (C_6H_5)_3C.OMgBr + MgBr_2 + MgO$ (Triphenylkarbinol)

Alle drei Phasen verlaufen neben- oder nacheinander, jedoch überwiegt III.

Nach den im vorstehenden erörterten Methoden ist eine sehr große Anzahl von tertiären Alkoholen synthetisch hergestellt worden, wie die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung deutlich erkennen läßt.

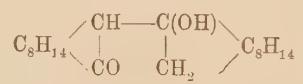
---

[1]) J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3087 [1903].
[2]) F. Weigert, Daselbst **36**, 1007 [1903].
[3]) G. Schroeter, Daselbst **36**, 3005 [1903].

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Aceton	Methylmagnesiumjodid	Trimethylkarbinol	Grignard, Ann. de l'Univers. de Lyon **1901**, 1; C.B. **1901** II, 623.
Aceton	Tertiärbutylmagnesiumjodid	Pentamethyläthanol $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2OH$	Ebenda.
Aceton	Isoamylmagnesiumbromid	Dimethylisoamylkarbinol $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	Ebenda.
Aceton	Benzylmagnesiumbromid	Benzyldimethylkarbinol $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2OH$	Ebenda.
Acetophenon	Methylmagnesiumjodid	Phenyldimethylkarbinol	Ebenda.
α-Naphtylmethylketon	Methylmagnesiumjodid	α-Naphtyldimethylkarbinol	Ebenda.
Methylacetat	Methylmagnesiumjodid	Trimethylkarbinol	Ebenda.
Methylacetat	Isoamylmagnesiumbromid	Methyldiisoamylkarbinol $[CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2]_2C(CH_3)OH$	Ebenda.
Methylbenzoat	Methylmagnesiumjodid	Phenyldimethylkarbinol $C_6H_5.C(CH_3)_2OH$	Ebenda.
Phosgen	Propylmagnesiumbromid	Tripropylkarbinol	Grignard, Compt. rend. **136**, 815; C.B. **1903** I, 1077.
Phosgen	Isoamylmagnesiumbromid	Triisoamylkarbinol	Ebenda.
Acetylchlorid sowie von Essigsäureanhydrid	Methylmagnesiumjodid	Trimethylkarbinol	Tissier u. Grignard, Compt. rend. **132**, 685; C.B. **1901** I, 930.
Benzoylchlorid sowie von Benzoësäureanhydrid	Methylmagnesiumjodid	Dimethylphenylkarbinol	Ebenda.
Cyklohexanon	Methylmagnesiumjodid	Methyl-1-cyklohexanol-1	N. Zelinsky, Ber. **34** [1901], 2877, 3950.
Methyl-1-cyklohexanon-3	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3	Ebenda.
Methyl-1-cyklohexanon 3	Aethylmagnesiumjodid	Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol-3	Ebenda.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Methyl-1-cyklohexanon-3	Propylmagnesiumjodid	Methyl-1-propyl-3-cyklohexanol-3	N. Zelinsky, Ber. **34** [1901], 2877, 3950.
Methyl-1-cyklohexanon-3	Isopropylmagnesiumjodid	Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-3	Ebenda.
Menthon	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-1,3-isopropyl-4-cyklohexanol-3	Ebenda.
d-Fenchon	Methylmagnesiumjodid	Methylfenchylalkohol	Ebenda.
Kampfer	Methylmagnesiumjodid	Methylborneol	Ebenda.
Acetotrimethylen	Methylmagnesiumjodid	Dimethylcyklopropylkarbinol $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.C(OH)(CH_3)_2$	Ebenda.
Methyl-1-cyklopentanon-3	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3	Ebenda.
Methyl-1-cyklopentanon-3	Aethylmagnesiumjodid	Methyl-1-äthyl-3-cyklopentanol-3	Ebenda.
Chlorkohlensäureester	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol	J. Houben, Ber. **36**, 3087 [1903].
Chlorkohlensäureester	Benzylmagnesiumchlorid	Tribenzylkarbinol	Ebenda.
Acetolacetat	Aethylmagnesiumbromid	Methyldiäthylcarbinol u. Monacetin des Amylglykols	A. Kling, Compt. rend. **137**, 756; C.B. **1903** II, 1414; Bull. Soc. [3] **31**, 16; C.B. **1904** I, 504.
Acetolbenzoat	Aethylmagnesiumbromid	Phenyldiäthylcarbinol	Ebenda.
Acetol (wasserfrei)	Aethylmagnesiumjodid	Glykol $(C_2H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.OH$	Ebenda.
Mesityloxyd	Methylmagnesiumjodid	2,4-Dimethyl-penten-(3)-ol-2 $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2.OH$	v. Fellenberg, Ber. **37**, 3578 [1904].
Phoron	Methylmagnesiumjodid	2, 4, 6-Trimethyl-heptadiën-(2,5)-ol-4	Ebenda.
Acetophenon	Propylmagnesiumjodid	Metho-(1^1)-butylol-(1^1)-benzol $C_6H_5.C(CH_3)OH.CH_2C_2H_5$	A. Klages, **35**, 2633 [1902].

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Benzophenon	Methylmagnesiumjodid	Diphenylmethylkarbinol $(C_6H_5)_2COH(CH_3)$	A. Klages, Ber. **35**, 2646 [1902].
Acetophenon	Benzylmagnesiumchlorid	Methylphenylbenzylkarbinol	Hell, Ber. **37**, 453 [1904].
Benzophenon	Aethylmagnesiumjodid	Diphenyläthylkarbinol	Ebenda.
Desoxybenzoin	Methylmagnesiumjodid	Methylphenylbenzylkarbinol	Klages u. Heilmann, Ber. **37** [1904], 1447.
Desoxybenzoin	Aethylmagnesiumjodid	Aethylphenylbenzylkarbinol	Ebenda.
Benzophenon	Propylmagnesiumjodid	Propyldiphenylkarbinol	Ebenda.
n-Heptoylbenzol	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylhexylkarbinol $(C_6H_5)_2(C_6H_{13})C.OH$	Ebenda.
Desoxybenzoin oder von Phenylessigester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylbenzylkarbinol	Ebenda.
Benzoesäureester	Benzylmagnesiumchlorid	Phenyldibenzylkarbinol	Ebenda.
Phenylessigester	Benzylmagnesiumchlorid	Tribenzylkarbinol	Ebenda.
Acetophenon	Isobutylmagnesiumjodid	Dimethobutylolbenzol $C_6H_5.C(OH)(CH_3).CH_2.CH(CH_3)CH_3$	Klages, Ber. **37** [1904], 2301.
Benzylaceton	Methylmagnesiumjodid	Metho-(1^3)-butylol-(1^3)-benzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$	Ebenda.
Benzylaceton	Aethylmagnesiumjodid	Metho-(1^3)-pentylol-(1^3)-benzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).C_2H_5$	Ebenda.
Phenylessigester	Methylmagnesiumjodid	Dimethylbenzylkarbinol	Klages u. Hähn, Ber. **37** [1904], 1721.
Phenylessigester	Aethylmagnesiumjodid	Diäthylbenzylkarbinol	Ebenda.
Isobutyrylbenzol	Aethylmagnesiumjodid	Aethylisopropylphenylkarbinol	Ebenda.
Isobutyrylbenzol	n-Propylmagnesiumbromid	Propylisopropylphenylkarbinol	Ebenda.
i-Kampfolensäuremethylester	Methylmagnesiumjodid	Dimethylkampfolenol $C_8H_{13}.CH_2.C(CH_3)_2.OH$	A. Béhal, Bull. Soc. Chim. **31**, 461; C.B. **1904** I, 1516.
i-Kampfolensäuremethylester	Aethylmagnesiumjodid	Diäthylkampfolenol	Ebenda.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Kampfolenolid	Methylmagnesiumjodid (2 Mol.)	Dimethylkampfolandiol $C_{12}H_{24}O_2$	A. Béhal, Bull. Soc. Chim. **31**, 461; C.B. **1904** I, 1516.
Ketokampfolensäureäthylester	Methylmagnesiumjodid (3 Mol.)	Oxydimethylkampfolenol $C_{12}H_{22}O_2$	Ebenda.
Aceton	Brommagnesiumkampfer	Dimethylkampforylkarbinol	Malmgren, Ber. **35** [1902], 3910; **36** [1903], 2608.
Benzophenon	Brommagnesiumkampfer	Diphenylkampforylkarbinol	Ebenda.
Kampfer	Brommagnesiumkampfer		Ebenda.
Methylpropylketon	Brommagnesiumkampfer	Methylpropylkampforylkarbinol	Ebenda.
Essigester	Brommagnesiumkampfer	Methyldikampforylkarbinol $(C_{10}H_{15}O)_2C(CH_3).OH$	Ebenda.
Propionsäureester	Brommagnesiumkampfer	Aethyldikampforylkarbinol $(C_{10}H_{15}O)_2C(C_2H_5).OH$	Ebenda.
Benzoesäureester	Brommagnesiumkampfer	Phenyldikampforylkarbinol	Ebenda.
Benzoesäureester	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol	Ullmann u. Münzhuber, Ber. **36**, 404 [1903.]
Fluorenon	Phenylmagnesiumbromid	Biphenylenphenylkarbinol	Ullmann u. v. Wurstemberger, Ber. **37**, 73.
Terephtalsäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	Tetraphenyl-p-xylylenglykol $(C_6H_5)_2.C(OH)-C_6H_4-C(C_6H_5)_2(OH)$	Ullmann u. Schläpfer, Ber. **37** [1904], 2001.
Phenyläthersalizylsäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	o-Phenoxytriphenylkarbinol $(C_6H_5)_2.C(OH)C_6H_4.O.C_6H_5$	Ullmann u. Engi, Ber. **37** [1904], 2376.
Xanthon	Phenylmagnesiumbromid	Phenylxanthydrol $C_6H_4.O.C_6H_4.C.(OH)C_6H_5$	Ebenda.
Phosgen	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol	F. Sachs u. Lövy, Ber. **36** [1903] 1588, 3236.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Phenylessigester	Benzylmagnesiumbromid	Tribenzylkarbinol	F. Sachs u. Lövy, Ber. **36** [1903], 1588, 3236.
Michlerschem Keton	Dimethylaminophenylmagnesiumbromid	Hexamethyltriaminotriphenylkarbinol	P. Ehrlich u. F. Sachs, Ber. **36** [1903], 4296.
Benzophenon	Dimethylaminophenylmagnesiumbromid	Dimethylamidotriphenylkarbinol	Ebenda.
Aromatischen Säureestern	Dimethylaminophenylmagnesiumbromid	Malachitgrün oder dessen Homologen	Ebenda.
Aethylsaccharin	Methylmagnesiumbromid	Dimethylphenylkarbinol-o-sulfosäureäthylamid $C_2H_5.NH.SO_2.C_6H_4.C(CH_3)_2.OH$	F. Sachs und Mitarbeiter, Ber. **37** [1904], 385, 3252.
Aethylsaccharin	Aethylmagnesiumbromid	Diäthylphenylkarbinol-o-sulfosäureäthylamid	Ebenda.
Aethylsaccharin	Isopropylmagnesiumbromid	Diisopropylphenylkarbinol-o-sulfosäureäthylamid	Ebenda.
Aethylsaccharin	Isoamylmagnesiumbromid	Diisoamylphenylkarbinol-o-sulfosäureäthylamid	Ebenda.
Aethylsaccharin	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol-o-sulfosäureäthylamid $C_2H_5.NH.SO_2.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.OH$	Ebenda.
Methylsaccharin	Methylmagnesiumbromid	Dimethylphenylkarbinol-o-sulfosäuremethylamid	Ebenda.
Methylsaccharin	Aethylmagnesiumbromid	Diäthylphenylkarbinol-o-sulfosäuremethylamid	Ebenda.
Methylsaccharin	Isopropylmagnesiumbromid	Diisopropylphenylkarbinol-o-sulfosäuremethylamid	Ebenda.
Methylsaccharin	Isoamylmagnesiumbromid	Diisoamylphenylkarbinol-o-sulfosäuremethylamid	Ebenda.
Methylsaccharin	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol-o-sulfosäuremethylamid	Ebenda.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Methylpropylkarbonsäureester	Methylmagnesiumjodid	Dimethylpropylkarbinol	H. Masson, Compt. rend. **132**, 485 [1901]; C.B. **1901**, I, 725. **135**, 533 [1902]; C.B. **1902**, II, 1209
Aethylpropylkarbonsäureester	Aethylmagnesiumjodid	Diäthylpropylkarbinol	Ebenda.
Aethylisoamylkarbonsäureester	Aethylmagnesiumjodid	Diäthylisoamylkarbinol	Ebenda.
Essigsäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylmethylkarbinol	Ebenda.
Propionsäureester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyläthylkarbinol	Ebenda.
Buttersäureester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylpropylkarbinol	Ebenda.
Hexensäureester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylpentylkarbinol	Ebenda.
Methylbutylketon	Aethylmagnesiumjodid	Methyläthylbutylkarbinol	Konowaloff, Journ. russ. phys. chem. Ges. **34**, 26 [1902]; C.B. **1902** I, 1271. **36**, 228 [1904]; C.B. **1904**, I, 1496.
Dipropylketon	Propylmagnesiumjodid	Tripropylkarbinol	Ebenda.
Diäthylketon	Benzylmagnesiumchlorid	Diäthylbenzylkarbinol	Ebenda.
Methyläthylketon	Benzylmagnesiumchlorid	Methyläthylbenzylkarbinol	Ebenda.
Methyläthylketon	Isoamylmagnesiumbromid	Methyläthylisoamylkarbinol	Ebenda.
Benzophenon	Aethylmagnesiumjodid	Aethyldiphenylkarbinol	C. Hell u. Schüler, Ber. **37**, 659, 1351 [1904].
Benzophenon	Benzylmagnesiumjodid	Diphenylbenzylkarbinol	Ebenda.
Piperonal	Benzylmagnesiumchlorid	3,4-Methylendioxystilben	Ebenda.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Anissäuremethylester (o- bezw. m- u. p-)	Anisylmagnesiumjodid (o- bezw. m- u. p-)	Trianisylkarbinol (o- bezw. m- u. p.)	Baeyer u. Villiger, Ber. **35**, 3013 [1902].
p-Anissäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-p-anisylkarbinol	Ebenda.
Acetophenon	Cyklohexylmagnesiumchlorid	Cyklohexylphenylmethylkarbinol	P. Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. **139**, 343 [1904]; C.B. **1904**, II, 704.
3,4-Dimethoxybenzophenon	Phenylmagnesiumbromid	Dimethoxytriphenylkarbinol	F. Sachs u. R. Thonet, Ber. **37**, 3327 [1904].
1,4-Dimethoxyacetophenon	Methylmagnesiumjodid	1^1-Metho-äthylol-(1^1)-2,5-dimethoxy-benzol $(CH_3O)_2C_6H_3 . C(OH) . (CH_3) . CH_3$	Klages, Ber. **37**, 3987 [1904].
Benzophenon	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol	Acree, Ber. **37** [1904], 625, 990, 2753.
Benzophenon	(o- m- u. p.) Tolylmagnesiumbromid	(o-, m- u. p-) Tolyldiphenylkarbinol	Ebenda.
Benzophenon	α-Naphtylmagnesiumbromid	Diphenyl-α-naphtylkarbinol	Ebenda.
Benzoin oder Mandelsäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylglykol	Ebenda.
Aceton	Cyklohexylmagnesiumchlorid	Cyklohexyldimethylkarbinol	Ebenda.
Kohlenstoffoxysulfid	Aethylmagnesiumbromid	Triäthylkarbinol	F. Weigert, Ber. **36**, 1077 [1903].
Kohlenstoffoxysulfid	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol	Ebenda.
Kohlenstoffoxysulfid	p-Tolylmagnesiumbromid	Tri-p-Tolylkarbinol	Ebenda.
Kohlensäure	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylkarbinol	G. Schröter, Ber. **36**, 3005 [1903].

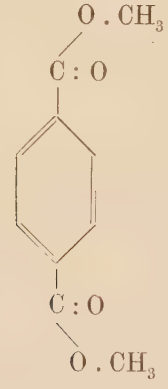
Ditertiäre Glykole und Ketonalkohole.

Valeur hat gezeigt, daß bei der erschöpfenden Behandlung von Dikarbonsäureestern mit Alkyl- und Arylmagnesiumverbindungen leicht ditertiäre Glykole erhalten werden. Behandelt wurden Oxalsäure-, Malonsäure- und Bernsteinsäureester mit Methyl-, Aethyl- und Phenylmagnesiumverbindungen[1]). Die erhaltenen Produkte haben die Formeln:

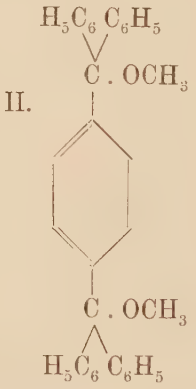
$(CH_3)_2C(OH) . C(OH)(CH_3)_2$; $(C_2H_5)_2C(OH) . CH_2 . C(OH)(C_2H_5)_2$; $(C_2H_5)_2C(OH) . CH_2 . CH_2 . C(OH)(C_2H_5)_2$; $(C_6H_5)_2C(OH) . C(OH)(C_6H_5)_2$; $(C_6H_5)_2C(OH) . CH_2 . CH_2 . C(OH)(C_6H_5)_2$.

Eine bemerkenswerte Anwendung des hier charakterisierten Verfahrens haben J. Thiele und H. Balhorn[2]) gemacht. Sie stellten durch Behandlung des Terephtalsäuredimethylesters (I) mit Phenylmagnesiumbromid den *Dimethyläther des Tetraphenyl-p-xylylenglykols* (II) dar, welcher als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Tetraphenyl-p-xylylen diente.

I.



II.



Wie zu vermuten war, führen Ketonkarbonsäureester und Diketone in analoger Weise zu ditertiären Glykolen. Grignard[3])

[1]) A. Valeur, Compt. rend. **132**, 833; Compt. rend. **136**, 694; Bull. Soc. Chim. **29**, 683 [1903]; W. Dilthey und E. Last, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2639 [1904].

[2]) J. Thiele und H. Balhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1463 [1904].

[3]) Grignard, Compt. rend. **135**, 627. Man vergl. auch spätere Ausführungen.

erhielt aus Lävulinsäureäthylester und Aethyl- bezw. Jsoamylmagnesiumbromid die Glykole $(C_2H_5)(CH_3)C(OH) . C_2H_4 . C(OH)(C_2H_5)_2$ und $(C_5H_{11})(CH_3)C(OH) . C_2H_4 . C(OH)(C_5H_{11})_2$. Zelinsky[1]) gewann aus Diacetyl und Methylmagnesiumjodid *Pinakon*, $(CH_3)_2C(OH) . C(OH)(CH_3)_2$, aus Acetonylaceton und Methylmagnesiumjodid *Dimethyl-(2,5)-hexandiol-(2,5)*, $(CH_3)_2C(OH) . CH_2 . CH_2 . C(OH)(CH_3)_2$.

Anderseits hat Acree[2]) gezeigt, daß bei der Wechselwirkung zwischen Diketonen und Organomagnesiumverbindungen unter gewissen Versuchsbedingungen nur eine Ketogruppe in Reaktion tritt, so daß Ketonalkohole resultieren. Er erhielt aus Benzil, $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ und Phenyl- bezw. α-Naphtyl-Magnesiumbromid in guter Ausbeute *Phenylbenzoin*, $(C_6H_5)_2C(OH) . CO . C_6H_5$ und *α-Naphtylbenzoin* $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C(OH) . CO . C_6H_5$.

Läßt man auf Phenylbenzoin weiter Phenylmagnesiumbromid einwirken, so geht es in *Benzpinakon* $(C_6H_5)_2C(OH) . C(OH)(C_6H_5)_2$ über, welch letzteres auch aus Benzil direkt sowie aus Benzilsäuremethylester mittels Phenylmagnesiumbromid erhalten werden kann. In analoger Weise entsteht aus Benzil und p-Tolylmagnesiumbromid das *symm. Diphenyl-di-p-tolyl-pinakon* $(C_6H_5)(CH_3 . C_6H_4) . C(OH) . C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4 . CH_3)$, aus Benzoin und p-Tolylmagnesiumbromid das *Diphenyl-p-tolyl-glykol*, $(C_6H_5)(CH_3 . C_6H_4)C(OH) . CH(OH) . C_6H_5$, aus Benzoin und α-Naphtylmagnesiumbromid das *Diphenyl-α-naphtyl-glykol*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)C(OH) . CH(OH)(C_6H_5)$.

Neuerdings wird die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf β-Oxyaldehyde und auf Ketonalkohole von A. Franke und M. Kohn[3]) studiert. Sie erhielten aus Acetaldol und Methylmagnesiumjodid das *Pentan-2,4-diol*,

$$CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CHO \xrightarrow[J\,Mg\,CH_3]{2\ Mol.} CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH(OH) . CH_3,$$

aus Diacetonalkohol und Methylmagnesiumjodid in glatter Reaktion *Pentan-2,4-dimethyl-2,4-diol*,

$$(CH_3)_2C(OH) . CH_2 . CO . CH_3 \xrightarrow[J . Mg . CH_3]{2\ Mol.} (CH_3)_2C(OH) . CH_2 . C(OH)(CH_3)_2.$$

---

[1]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2138 [1902].
[2]) Acree, Daselbst **37**, 2753 [1904].
[3]) A. Franke und M. Kohn, Daselbst **37**, 4730 [1904].

III.

Synthesen von Aethern.

Wie die Organozinkverbindungen reagieren nach Untersuchungen von J. Hamonet[1]) auch die Organomagnesiumverbindungen auf die halogensubstituierten Methyläther R . O . CH_2X unter Bildung von Aethern der allgemeinen Formel RCH_2OR:

$$RMgX + XCH_2OR = MgX_2 + RCH_2OR.$$

Die halogensubstituierten Methyläther, XCH_2OR, lassen sich leicht nach dem Verfahren von Henry durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf ein äquimolekulares Gemisch von Alkohol und Formaldehyd in 40 %iger Lösung gewinnen, doch zieht Hamonet vor, die Brom- und Jodäther durch Behandeln der Chloräther mit gasförmigem Bromwasserstoff bezw. Jodwasserstoff darzustellen. Die Brom- und Jodäther geben stets ein besseres Resultat als die Chloräther.

Hamonet führte die Reaktion z. B. durch mit Bromdimethyläther, CH_3OCH_2Br, und Brommethylamyläther, $BrCH_2OC_5H_{11}$, einerseits und Aethyl-, Phenyl- und Benzylmagnesiumbromid bezw. -chlorid anderseits. Er gelangte so zum *Amylpropyläther* $C_5H_{11}OC_3H_7$, *Benzylmethyläther* $C_6H_5CH_2OCH_3$, *Phenyläthylmethyläther* $C_6H_5CH_2CH_2OCH_3$ u. s. w.

Alkyläther eines aromatischen Alkohols entstehen[2]), wenn man auf die Magnesiumhalogenbenzylverbindungen Halogenmethylalkyläther einwirken läßt. Bei normalem Verlauf würde folgende Reaktion eintreten:

$$Cl . CH_2 . OR + Cl . Mg . CH_2 . C_6H_5 = MgCl_2 + C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . OR.$$

Das Produkt besteht aber in Wirklichkeit aus dem *Alkyläther des o-Toluylalkohols* der Formel: $C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_2} . OR$.

Das *p-Allylanisol und seine Homologen* erhält man folgendermaßen[3]): Man läßt p-Bromanisol oder seine Homologen in ätherischer Lösung auf metallisches Magnesium einwirken. Es entstehen hierdurch organische Magnesiumverbindungen wie z. B. $C_6H_4(OCH_3)MgBr$. Diese

[1]) J. Hamonet, Compt. rend. **138**, 813, 975 [1904]. Compt. rend. **139**, 59 [1904].

[2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. D.R.P. Kl. 12_0, Nr. 154658.

[3]) A. Verley, D.R.P. Kl. 12_0, Nr. 154654.

bringt man mit Allylhalogen zur Reaktion. Es entsteht z. B. p-Allylanisol nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OCH_3)MgBr + BrCH_2.CH{:}CH_2 = MgBr_2 + C_6H_4(OCH_3)CH_2.CH{:}CH_2.$$

Hamonet (loc. cit.) fand ferner, daß auch gewisse Halogenäther der Tri- und Tetramethylenreihe wie Tetramethylenbromamylin, $C_5H_{11}O(CH_2)_4Br$, und Tetramethylenjodamylin, $C_5H_{11}O(CH_2)_4J$, im stande sind, sich in ätherischer Lösung mit Magnesium zu Magnesiumverbindungen wie $CH_3O(CH_2)_3MgJ$, $C_5H_{11}O(CH_2)_3MgJ$, $C_5H_{11}O(CH_2)_4MgBr$, $C_5H_{11}O(CH_2)_5MgBr$ zu vereinigen. Läßt man auf diese Magnesiumverbindungen die Halogenmethyläther XCH_2OR einwirken, so gelangt man zu Aethern von diprimären Glykolen, und zwar von einem Gliede dieser Reihe zu dem nächst höheren Homologen. Aus Methylenbromamylin, $BrCH_2OC_5H_{11}$, und der Magnesiumverbindung des Trimethylenjodamylins, $C_5H_{11}O(CH_2)_3MgJ$, gewinnt man so den *Butandioldiamyläther* und aus Bromdimethyläther und der gleichen Magnesiumverbindung den *Butandioldimethyläther*, $CH_3O(CH_2)_4OCH_3$. In analoger Weise entsteht aus Methylenbromamylin und der Magnesiumverbindung des Tetramethylenbromamylins der *Pentandiol-1,5-diamyläther*.

Nach Grignard[1]) reagieren die Organomagnesiumverbindungen auf Bromphenetol in ganz verschiedener Weise, je nach der Natur derselben. Amylmagnesiumbromid liefert Phenol und Amylalkohol. Phenylmagnesiumbromid reagiert dagegen unter Bildung von *Phenyläthylphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Benzylmagnesiumchlorid liefert bei der Einwirkung auf Bromphenetol neben Phenol und Benzylalkohol eine geringe Menge von *Phenylpropylphenyläther*, $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2C_6H_5$.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Klages[2]) verschiedene Phenoläther nach der auf S. 85 beschriebenen Methode darstellte, indem er Alkylmagnesiumhaloide (1 Mol.) auf Alkyloxybenzaldehyde (1½ Mol.) einwirken ließ.

IV.

Synthesen von Ketonen.

Die Organomagnesiumverbindungen geben nach Untersuchungen von E. E. Blaise[3]) mit Nitrilen kristallisierte Verbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser Ketone bilden:

[1]) Grignard, Compt. rend. **138**, 1048 [1904].
[2]) Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3987 [1904].
[3]) E. E. Blaise, Compt. rend. **132**, 38 [1901]; **133**, 299 [1901].

$$R.C:N + J.Mg.R' + (C_2H_5)_2O = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C:N.Mg.J(C_2H_5)_2O$$

$$2\left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C:N.Mg.J(C_2H_5)_2O\right] + 4\,H_2O = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!CO + Mg(OH)_2 + MgJ_2 + 2(C_2H_5)_2O.$$

Diese Reaktion findet in der aromatischen Reihe und in der Fettreihe statt. Die besten Ausbeuten werden mit Alkyljodiden und zyklischen Nitrilen erhalten, deren Nitrilgruppe im Kern gebunden ist. Die substituierenden Gruppen haben einen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion: Die in o-Stellung substituierten Nitrile reagieren schwerer als die in p-Stellung substituierten. Mit Magnesiumjodäthyl und Benzonitril wird *Propionylbenzol* in einer Ausbeute von 80 % erhalten. Mit o-Toluylsäurenitril entstehen nur 17 % *o-Propionyltoluol*, bei p-Toluylsäurenitril ist die Ausbeute 46 %. Die Nitrile vom Typus des Benzylcyanids geben schlechte Resultate. Die entsprechenden Ketone können durch Kondensation eines nichtzyklischen Nitrils mit einem Halogenaryl gewonnen werden.

A. Béhal[1]) erhielt durch Einwirkung von Methyl- bezw. Aethylmagnesiumjodid auf i-Kampfolensäurenitril *Methylkampfolenon*, $C_8H_{13}.CH_2.CO.CH_3$, bezw. *Aethylkampfolenon*.

Verwendet man an Stelle von Nitrilen Cyan, so entstehen ebenfalls Ketone[1]):

$$CN.CN + J.Mg.C_2H_5 = CN.C\!\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N.MgJ \\ \diagdown\ C_2H_5 \end{matrix}$$

$$CN.C\!\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N.MgJ \\ \diagdown\ C_2H_5 \end{matrix} + J.Mg.C_2H_5 = J.Mg.CN + C_2H_5.C\!\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N.MgJ \\ \diagdown\ C_2H_5 \end{matrix}$$

Die Amide reagieren auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen bald mit der NH_2-, bald mit dieser und der CO-gruppe. Erhitzt man 1 Mol. eines Amids mit mehr als 2 Mol. einer Organomagnesiumverbindung mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so bilden sich Körper, die bei der Zersetzung durch Wasser in der Hauptsache Ketone liefern[2]):

---

[1]) A. Béhal, Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 461 [1904].
[2]) C. Béis, Compt. rend. **137**, 575 [1903].

$$R.CONH_2 + 2\,MgR'X = R.C(OMgX)(NHMgX)R' + R'H.$$
$$R.C(OMgX)(NHMgX)R' + 2H_2O = R.C(OH)(NH_2)R' + MgX_2 + Mg(OH)_2$$
$$R.C(OH)(NH_2)R' = R.CO.R' + NH_3.$$

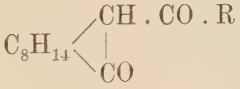
Die Ausbeuten schwanken von 20—50 % und sind um so besser, je reicher das Amid an Kohlenstoff ist. Acetamid liefert nur geringe Ausbeuten, Formamid reagiert nicht in der gleichen Weise wie die übrigen Amide. Ausgeführt wurde die Reaktion mit Acetamid, Propionamid, Butyramid, Isovaleramid und Benzamid einerseits und Methylmagnesiumjodid sowie Aethylmagnesiumbromid bezw. -jodid anderseits, wobei *Methyläthylketon, Diäthylketon, Propylmethylketon, Isobutyläthylketon, Acetophenon* und *Phenyläthylketon* erhalten wurden.

Nach F. Bodroux[1]) entsteht bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die ätherische Lösung von p-Brom- und p-Chlorphenylmagnesiumbromid einerseits eine monosubstituierte Benzoesäure, anderseits ein symmetrisches Dihalogenderivat des Benzophenons. Leitet man das Kohlendioxyd in die siedende ätherische Lösung ein, so ist es die letztere Verbindung, welche im Reaktionsprodukt überwiegt, während die substituierte Benzoesäure als Hauptprodukt entsteht, wenn man festes Kohlendioxyd benützt und bei —40 ° arbeitet. Die Bildung der Benzophenonderivate vollzieht sich im Sinne folgender Gleichungen:

$$CO_2 + 2\,C_6H_4BrMgBr = (BrC_6H_4)_2C(OMgBr)_2.$$
$$(BrC_6H_4)_2C(OMgBr)_2 + 2\,HCl = 2\,MgBrCl + BrC_6H_4.CO.C_6H_4Br.$$

Wie S. F. Acree[2]) nachgewiesen hat, bildet sich bei der Kombination von α-Naphtylmagnesiumbromid mit Benzoylchlorid als Hauptprodukt *Phenyl-α-naphtylketon*, $C_6H_5.CO.C_{10}H_7$.

Bei der Einwirkung von Aldehyden und Säureestern auf die Reaktionsprodukte aus Bromkampfer und Magnesium entstehen nach Signe M. Malmgren[3]) Acylkampfer, welche entsprechend der Formel

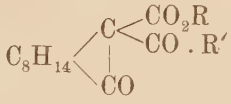


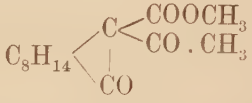
---

[1]) Bodroux, Compt. rend. **137**, 710 [1903].
[2]) Acree, Ber. d. d. chem. Ges. **37** [1904], 625, 2753.
[3]) Malmgren, Daselbst **36**, 2608 [1903].

wirkliche β-Diketone sein sollen. Dieselben Verbindungen entstehen auch bei der Umsetzung der Magnesiumverbindungen des Kampfers mit Säurechloriden und Säureanhydriden.

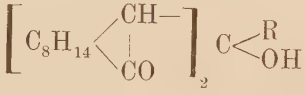
Die Magnesiumverbindungen der halogenierten Kampfokarbonsäureester reagieren mit Säurechloriden, nicht aber mit Säureestern, unter Bildung von o-C-Acylderivaten der allgemeinen Formel (I)

I 

II 

welche also als Diketone aufgefaßt werden können. So z. B. entsteht aus der Magnesiumverbindung des bromierten Kampfokarbonsäuremethylesters bei Einwirkung von Acetylchlorid *C-acetylkamphokarbonsaures Methyl* [1]).

Im Gegensatz hierzu entstehen aus dem Magnesiumderivat des o-Bromkampfers mit Säureestern weit reichlichere Mengen C-Acylkampfer als mit den Acylhaloiden [2]). Nebenher entstehen dann tertiäre Karbinole von der allgemeinen Formel



und viel Kampfer [3]). Während es bei den einfacheren Alkyl- und Alphylmagnesiumhaloiden gar nicht oder nur schwer möglich ist, die ketonbildenden Zwischenprodukte R(R′)C(O . MgX)Cl (bezw. . OR) zu fassen, gelingt dies mittels des komplexen Kampferradikals leicht.

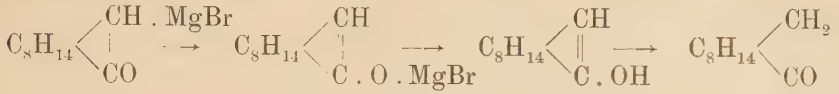
Das Auftreten großer Mengen Kampfer bei Uebertragung der Grignardschen Reaktion auf den Bromkampfer dürfte nach Brühl (loc. cit.) durch partielle Enolisation primär entstehenden C-Kampfermagnesiumbromids am einfachsten zu erklären sein:

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4272 [1903]. Läßt man aber Methyl- oder Aethylacetat auf die Magnesiumverbindung des Brom- oder Jodkampfokarbonsäureesters einwirken, so erhält man beim Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser quantitativ *Kampfokarbonsäureester*. Man kann also so das Halogen bequem eliminieren.

[2]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 746 [1904].

[3]) In analoger Weise führt die Einwirkung von Magnesium und Essigester auf o,o-Dibromkampfer zu *o-Bromkampfer*, *Acetylkampfer* und *Acetylkampfenolacetat* (Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 746 [1904]).



Die Reaktion entspräche dann der von Zelinsky und Moser[1]) beobachteten Bildung von 1-Methylcyklopentanol-(1) aus 6-Jodmagnesiumhexanon-(2) (s. S. 90).

Die Ausbeuten an Acylkampfern nehmen bei der soeben angegebenen Darstellungsweise mit wachsender Größe des einzuführenden Radikals ständig ab. Beim Jodkampfer sind die Ergebnisse etwa die gleichen wie beim Bromkampfer.

Schließlich wäre hier auch eine von E. P. Kohler[2]) aufgefundene Reaktion zu erwähnen. Er erhielt bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf gewisse ungesättigte Ketone wie Benzalacetophenon (I) nicht die zu erwartenden Karbinole (Diphenylstyrylkarbinol $(C_6H_5)_2(C_6H_5 . CH : CH)C(OH)$), sondern die entsprechenden gesättigten Ketone wie β,β-Diphenylpropiophenon (II)

I II

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2{-}CH{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5$$

Die Magnesiumverbindung, die bei Zersetzung mit Wasser dieses Keton liefert, kann nur eine der beiden Formeln III und IV besitzen.

III IV

$$(C_6H_5)_2CH{-}CH(MgBr){-}CO{-}C_6H_5 \qquad (C_6H_5)_2CH{-}CH{=}C(OMgBr)C_6H_5$$

Phenylmagnesiumbromid lagert sich demnach in diesem Falle nicht, wie bei den gewöhnlichen Ketonen, an die Karbonylgruppe an (s. S. 85), sondern entweder an die doppelte Bindung (Formel III) oder an die Enden des konjugierten Systems $C{=}C{-}C{=}O$ (Formel IV). Zwischen diesen beiden Formeln ist bis jetzt nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, doch bevorzugt Kohler aus verschiedenen Gründen Formel IV.

Der Reaktionsverlauf bei Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf α,β-ungesättigte Ketone scheint unabhängig zu sein

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2684 [1902].

[2]) E. P. Kohler, Amer. Chem. Journ. **31**, 642 [1904].

von der Art der Magnesiumverbindung und nur durch die Art der ungesättigten Verbindung bestimmt zu werden. Es wurden erhalten aus

Benzalacetophenon

$+ CH_3MgJ$: Phenylbutyrophenon $C_6H_5(CH_3)CH \cdot CH_2 CO \cdot C_6H_5$
$+ C_6H_5MgBr$: β,β-Diphenylpropiophenon $(C_6H_5)_2CHCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$;

Benzalpropiophenon

$+ C_6H_5MgBr$: Diphenyl-i-butyrophenon $(C_6H_5)_2CH.CH(CH_3).CO.C_6H_5$;

Dypnon

$+ C_6H_5MgBr$: β,β-Diphenylbutyrophenon $(C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumjodid auf Zimtaldehyd führt zur Bildung des entsprechenden sekundären Alkohols (vergl. S. 88), hier erfolgt also keine Anlagerung in 1,4-Stellung.

V.

Synthesen von Aldehyden.

Wie im vorhergehenden (S. 104) erwähnt ist, verbinden sich die Nitrile und die Amide mit den Organomagnesiumverbindungen zu Additionsprodukten, welche durch verdünnte Säuren unter Bildung von Ketonen zersetzt werden. Würde diese Reaktion auch auf das einfachste Nitril, die Cyanwasserstoffsäure, ausdehnbar sein, so könnte man auf diese Weise sämtliche Aldehyde darstellen. Wie sich indessen herausstellte[1]), reagiert die Cyanwasserstoffsäure wie eine Halogenwasserstoffsäure:

$$HCN + RMgX = RH + MgXCN.$$

Auch das einfachste Amid, das Formamid, reagiert abweichend von den höher molekularen Amiden und liefert keinen Aldehyd. Dieses Verhalten des Formamids bezw. Cyanwasserstoffs ist auf die Acidität der Amidgruppe bezw. des Wasserstoffatomes zurückzuführen. Verwendet man an Stelle des freien Formamids disubstituierte Formamide, so erhält man glatt die zu erwartenden Aldehyde:

$$H \cdot CONRR' + R''MgX = HCR''(OMgX)NRR'$$
$$HCR''(OMgX) \cdot NRR' + H_2O = R'' \cdot CHO + NHRR' + Mg(OH)X.$$

[1]) L. Bouveault, Compt. rend. **137**, 987 [1903].

So entstand[1]) aus Piperidylformamid und Isobutylmagnesiumchlorid *Isovaleraldehyd*, aus Dimethylformamid und Isoamylmagnesiumchlorid *Isobutylacetaldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, aus Aethylformanilid und Phenylmagnesiumbromid *Benzaldehyd*. Auf die gleiche Weise gelangte L. Bouveault (loc. cit.) vom Chlorcyklohexan zum *Hexahydrobenzaldehyd* und vom Benzylchlorid zum *α-Toluylaldehyd*.

F. Bodroux[2]) hat gezeigt, daß durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf die aromatischen Organomagnesiumverbindungen Aldehyde entstehen, z. B.:

$$C_6H_5MgBr + CH(OC_2H_5)_3 = MgBrOC_2H_5 + C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$$
$$C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O + HCl = 2\,C_2H_5OH + HCl + C_6H_5 \cdot CHO.$$

Die Ausbeute an *Benzaldehyd* betrug 90%, wenn 60 g Orthoameisensäureester mit 100 g Brombenzol und 15 g Magnesium in ätherischer Lösung 6 Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Aus Orthoameisensäureester und p-Tolylmagnesiumbromid entsteht bei gleicher Ausführung der Reaktion *p-Toluylaldehyd* zu 65%, aus dem Ester und Benzylmagnesiumchlorid zu 20% *Phenylacetaldehyd*. Dieser Abnahme der Ausbeute an Aldehyd läßt sich dadurch entgegenarbeiten, daß man die Reaktion bei höherer Temperatur, d. h. in Toluol- statt in Aetherlösung vor sich gehen läßt. Die Ausbeute beträgt so beim Phenylacetaldehyd 55%, beim *α-Naphtaldehyd* 70%, beim *p-Brom-* und *p-Chlorbenzaldehyd* 60 bezw. 64%, beim *Butylaldehyd* 75% und beim *Valeraldehyd* 66%.

Nach Grignard bilden sich bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen (2 Mol.) auf Ameisensäureester (1 Mol.) sekundäre Alkohole bezw. die Formiate dieser (s. S. 88).

L. Gattermann und F. Maffezzoli[3]) haben nun gefunden, daß, wenn man auf einen Ueberschuß von Ameisensäureester (3 Mol.) die Organomagnesiumverbindung (1 Mol.) einwirken läßt, hierbei neben sekundären Alkoholen Aldehyde entstehen, deren Bildung, über noch aufzuklärende Zwischenreaktionen verlaufend, in letzter Linie auf folgende Gleichung hinauskommt: z. B.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr + H \cdot COOC_2H_5 = Br \cdot Mg \cdot OC_2H_5 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO.$$

Es wurden auf diese Weise dargestellt *Benz-, o- und m-Toluyl-, Anis-, Phenylacet-, α-Napht-* und *Kampferaldehyd*.

Auch in der aliphatischen Reihe gelingt die Reaktion: Isobutylbromid lieferte *Isovaleraldehyd*.

Ebenso wie Bodroux und wie Gattermann und Maffezzoli

[1]) L. Bouveault, Compt. rend. **137**, 987 [1903].
[2]) F. Bodroux, Compt. rend. **138** [1904], 92 und 700.
[3]) L. Gattermann und Maffezzoli, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4152 [1903].

hat auch A. E. Tschitschibabin[1]) Aldehyde aus Alkylmagnesiumsalzen und Ameisensäureester bezw. Orthoameisensäureester synthetisiert und dabei auch die in letzterem Falle als Zwischenprodukte auftretenden Acetale isoliert. Er erhielt so den *Acet-*, *n-Butyr-*, *Isopropylacet-*, *Phenylacet-*, *Benz-*, *p-Brombenz-*, *Bromanis-* und *Hexahydro-m-toluylaldeyhd.*

Eine weitere Methode zur Synthese von Aldehyden mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen besteht in deren Einwirkung auf Isonitrile[2]). Es bilden sich hierbei zunächst additionelle Verbindungen (I), welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren vorübergehend wohl Aldehydimidderivate (II) und dann Aldehyde (III) geben.

$$\underset{\text{I}}{R.N:C\begin{matrix}\text{Aryl}\\ \text{MgBr}\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{II}}{R.N:CH.Aryl} \longrightarrow \underset{\text{III}}{O:CH.Aryl.}$$

Die Synthese ist bisher nur im Falle des Benzaldehyds ausgeführt worden. Ein praktisches Interesse dürfte ihr bei dem ziemlich hohen Preise der Isonitrile und bei ihren unangenehmen Eigenschaften kaum zuzusprechen sein.

VI.

Synthesen von Karbonsäuren, Thiokarbonsäuren und deren Abkömmlingen.

Karbonsäuren sind nach V. Grignard[3]) außerordentlich leicht synthetisch zu erhalten durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Organomagnesiumsalze und Zersetzen der entstehenden Produkte mit verdünnter Schwefelsäure:

$$R.Mg.X + CO_2 = R.CO.O.MgX$$
$$R.CO.OMgX + H_2O = R.CO.OH + HO.MgX$$

Grignard stellte auf diese Weise Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocapronsäure dar; ferner[4]) Phenylpropionsäure und Phenylbuttersäure.

---

[1]) Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **37** [1904], 850, 874.
[2]) F. Sachs und H. Lövy, Daselbst **37**, 874 [1904].
[3]) Annales de l'Université de Lyon, Nouv. Serie, Heft 6, 1 [1901].
[4]) Compt. rend. **138**, 1048 [1904].

N. Zelinsky [1]) gewann so Benzoesäure, Phenylessigsäure, Hexahydrobenzoesäure, Hexahydro-m-toluylsäure, Hexahydro-m-xylolkarbonsäure, Methylcyklopentan-3-karbonsäure, Cykloheptankarbonsäure, Menthankarbonsäure, Kampfankarbonsäure, Kampfokarbonsäure [2]). Die letztere Säure bildet sich nach J. W. Brühl [3]) auch, wenn man o,o-Dibromkampfer oder o,o-Dijodkampfer in ätherischer Lösung mit Magnesium und Kohlendioxyd behandelt [4]).

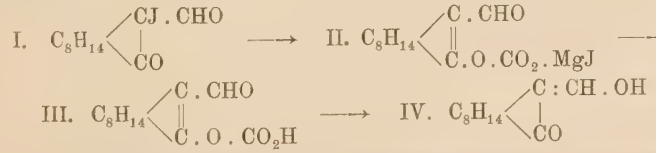
Zelinsky glaubt, mit Hilfe dieser Reaktion Erdölkohlenwasserstoffe in industrielle Fette, auch technisch, verwandeln zu können [5]). Das von ihm angegebene Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren insbesondere Fettsäuren aus Rohnaphta besteht darin, daß man die verschiedenen Fraktionen desselben durch Einwirkung von Chlor zunächst in Chlorverbindungen verwandelt. Diese werden, gelöst in wasserfreiem Aether, mit Magnesium und einem katalytisch wirkenden Mittel (z. B. Jod, Jodmethyl, Aluminiumhalogenverbindungen, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff) versetzt, die resultierenden Magnesiumverbindungen werden mittels Kohlendioxyd in Karbonsäuren übergeführt. Manche derselben liefern beim Erhitzen mit Glyzerin Glyzeride mit äußeren Eigenschaften der Fette. Die zwischen 115—120° siedende Fraktion des Erdöls gibt z. B. beim Chlorieren ein Gemisch der Chloride $C_8H_{17}Cl$ und $C_8H_{15}Cl$, das in ein Gemisch der Säuren $C_8H_{17}.COOH$ und $C_8H_{15}.COOH$ übergeführt wird. Aus russischem Naphta-Gasolin

[1]) N. Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **35** [1902], 2687, 2692, 4415; **36** [1903], 208. Ersetzt man bei Zelinskys Synthese von Benzoesäure das Jodbenzol durch Brombenzol, so verläuft die Reaktion größtenteils in anderem Sinne. Man vergl. hierüber G. Schröter, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3005 [1903] und S. 92 dieses Vortrages.

[2]) Siehe auch Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 668 [1903]. Malmgren, ebenda 2608.

[3]) Daselbst **36**, 4272 [1903].

[4]) Der Jodformylkampfer (I) sollte mit Magnesium und Kohlendioxyd in die Formylkampfokarbonsäure umgewandelt werden. Er liefert aber lediglich Oxymethylenkampfer (IV), wobei als Zwischenprodukt die Verbindungen II und III anzunehmen sind. Man vergl. J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4272 [1904].



Der Oxymethylenkampfer entsteht auch bei Einwirkung von Magnesium und Essigester auf Bromformylkampfer. (Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 746 [1904].)

[5]) Naphta; Seifensiederzeitung **30**, 273 [1903]. D.R.P. Kl. 12o, Nr. 151 880 vom 21./11. 1902. C.B. **1904** II, 70.

wird von dem gewonnenen Chlorid der zwischen 80—110° siedende Teil nach dem vorbeschriebenen Verfahren behandelt, und es entsteht vorwiegend Isokapronsäure, den Konstanten nach β-*Methyläthylpropionsäure.* Aus Naphta-Benzin resultiert *Hexahydrobenzoesäure, Heptylsäure, Methylcyklopentan- und Cyklohexankarbonsäure.*

Die Reaktion verläuft also in diesen Fällen unter Mitwirkung eines Katalysators wie z. B. Jod, wobei das Jod mit dem Magnesium und dem Aether eine wohldefinierte organische Verbindung bildet (s. S. 71). Letztere begünstigt die Reaktion zwischen den sonst unwirksamen Chloriden, Magnesium und Aether. Die geringe Wärmemenge, welche der Katalysator bei der Bildung seiner exothermen Verbindung liefert, ist genügend, die ganze Masse in heftige Reaktion zu versetzen.

J. Houben[1]) und L. Kesselkaul haben durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die entsprechenden Magnesiumverbindungen die Essig-, Propion-, Benzoe-, Phenylessigsäure und Hydropinenkarbonsäure, S. F. Acree[2]) hat die α-Naphtoesäure erhalten. Die Reaktion ist nach Untersuchungen von Houben[3]) auch auf die Halogenallyle anwendbar und führt z. B. bei Verwendung von Allylbromid zur Vinylessigsäure, $CH_2 : CH . CH_2 . COOH$. Sonst verhalten sich die Halogenallyle gegen Magnesium ja abnorm; sie geben, wie Grignard bei dem Jodid, Houben beim Bromid und Chlorid feststellte, komplexe Derivate vom Typus C_3H_5MgX, C_3H_5X, welchen die Reaktionsfähigkeit anderer Organomagnesiumverbindungen fehlt (s. S. 69 und 74).

Ueber die Einwirkung von Kohlendioxyd auf p-Brom- und p-Chlorphenylmagnesiumbromid, welche von F. Bodroux studiert worden ist, vergl. man S. 105.

F. Bodroux[4]) konnte ferner zeigen, daß sich die kernsubstituierten Monobromderivate der Phenoläther in ätherischer Lösung mit Magnesium zu Organomagnesiumverbindungen vereinigen, welche alle Eigenschaften der Alkylmagnesiumchloride, -bromide und -jodide besitzen. So liefern sie bei der Einwirkung von Kohlendioxyd die entsprechenden Phenoläthersäuren: p-Bromanisol gibt Anissäure, p-Bromphenetol gibt p-Aethoxybenzoesäure, Brom-1-naphtol-2-methyl-, -äthyl- und -propyläther geben bezw. Methoxy-, Aethoxy-, Propyloxy-2-naphtoe-1-säure.

[1]) Houben und Kesselkaul, Ber. d. d. chem. Ges. **35** [1902], 2519, 3695.
[2]) Acree, Daselbst **37**, 625 [1904].
[3]) Houben, Daselbst **36**, 2897 [1903].
[4]) F. Bodroux, Compt. rend. **136** [1903], 377, 617. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 30 [1904].

In derselben Weise wie Kohlendioxyd addieren nach Angaben von Houben und Kesselkaul[1]) die Magnesiumverbindungen auch Schwefelkohlenstoff. Es entstehen die entsprechenden Dithiosäuren; so z. B. konnte aus Benzylchlorid, Magnesium und Schwefelkohlenstoff die Dithiophenylessigsäure gewonnen werden.

Fritz Weigert[2]) erhielt durch Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Organomagnesiumverbindungen Thiolsäuren, welche sich durch Ersatz vom Halogen des ursprünglich verwendeten Halogenderivates durch die Gruppe . COSH ableiten. Daneben entstehen geringe Mengen tertiärer Karbinole:

$$R_3C.OH \longleftarrow R.Br \longrightarrow R.COSH.$$

Auf diesem Wege wurden Thiopropionsäure, Thiobenzoesäure, Thio-p-toluylsäure und Thio-o-toluylsäure dargestellt. Die in einzelnen Fällen recht glatte Synthese der Thiolsäuren (bis 70 %) aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Halogenderivaten scheint insofern von einigem Nutzen zu sein, als diese Säuren in manchen Fällen ein sehr bequemes Acylierungsmittel darstellen.

Analog der Bildungsweise von Monokarbonsäuren durch Einleiten von Kohlendioxyd in Alkylmagnesiumhalogenide ist die von Rosenheim und Singer[3]) beobachtete Bildungsweise von Sulfinsäuren bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die ätherische Lösung von Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden

$$RMgX + SO_2 = R.SO_2MgX.$$

Es wurden so die folgenden Verbindungen dargestellt: Aethyl-, Propyl-, Benzol-, o-Toluol-, α-Naphtalinsulfinsäure.

Ein weiterer Weg, um Halogenalkyle direkt in die Ester der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren überzuführen, wurde ebenfalls von Houben[4]) gefunden. Er besteht darin, daß man die Alkylmagnesiumverbindungen auf Chlorkohlensäureester einwirken läßt, wobei sich zunächst die der folgenden Gleichung entsprechende Reaktion vollzieht:

$$C_6H_5.Mg.Br + Cl.CO_2C_2H_5 = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + MgClBr.$$

Der entstehende Benzoesäureester würde mit weiterem Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Triphenylkarbinol reagieren

---

[1]) Houben und Kesselkaul, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3696 [1902].
[2]) F. Weigert, Daselbst **36**, 1007 [1903].
[3]) Rosenheim und Singer, Daselbst **37**, 2152 [1904].
[4]) Houben, Daselbst **36**, 3087 [1903].

(s. S. 88), und es ist demgemäß ein Ueberschuß des Magnesiumalkyls zu vermeiden. Nach dieser Methode wurden dargestellt (loc. cit.) der Benzoesäure- und der Phenylessigsäureäthylester.

Trägt man die Organomagnesiumverbindungen in das Aethyloxalylchlorid ein, so entsteht neben einer geringen Menge des erwarteten disubstituierten Glykolsäureesters als Hauptprodukt ein Aethyloxalsäureester dieses Glykolsäureesters [1]):

I. $C_2H_5OOC.COCl + 2\,CH_3MgJ = C_2H_5OOC.C(CH_3)_2OMgJ + MgJCl$

II. $C_2H_5OOC.C(CH_3)_2OMgJ + ClOC.COOC_2H_5 = MgJCl + C_2H_5OOC.C(CH_3)_2O.OC.COOC_2H_5.$

Dargestellt wurden auf diese Weise Dimethyl-, Diäthyl-, Diisoamyl-, Diphenyl- und Di-p-tolylglykolsäure.

Die Einwirkung von Zink auf halogensubstituierte Fettsäureester in Gegenwart von Aldehyden resp. Ketonen ist zuerst von Reformatsky [2]) untersucht worden. Dabei hat sich ergeben, daß diese Reaktion eine *Methode zur Darstellung von β-Oxysäuren* und deren Umwandlungsprodukten liefert; sie wurde sodann auch von anderen angewandt [3]). N. Zelinsky und J Gutt [4]) haben nun gefunden, daß man bei dieser Synthese das Zink vorteilhaft durch Magnesium ersetzt. Sie erwärmten je 1 Mol. Gew. Keton und Ester mit 1 Atomgew. Magnesium in dem 2—3fachen Volumen Aether gelinde, zerlegten die sich abscheidenden, bald dickflüssigen, bald kristallinischen Doppelverbindungen mit stark verdünnter Essigsäure, extrahierten die Oxysäureester mit Aether, wuschen sie mit Soda, trockneten und destillierten im Vakuum über etwas Magnesium. Auf diese Weise erhielten sie aus:

1-Methyl-3-cyklohexanon
+ Bromessigester + Mg:
1-Methyl-3-cyklohexanol-3-essigsäureäthylester;
+ α-Brompropionester + Mg:
1 Methyl-3-cyklohexanol-3-propionsäureäthylester;
+ α-Bromisobuttersäureester + Mg:
1-Methyl-3-cyklohexanol-3-isobuttersäureäthylester.

[1]) V. Grignard, Compt. rend. **136**, 1200 [1903]. Bull. Soc. [3] **29**, 948 [1903].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1210 [1887]; **28**, 2842 [1895].
[3]) Barbier und Bouveault, Compt. rend. **122**, 393. Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 563 [1900]. Wallach, Ann. d. Chem. **314**, 151.
[4]) Zelinsky und Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2140 [1902].

Cykloheptanon (Suberon)

+ Bromessigester + Mg : 1-Cykloheptanol-1-essigsäureäthylester.

Nach der gleichen Methode erhielt G. Schröter[1]) den β-*Methylzimtsäureäthylester* durch Kondensation von Acetophenon und Jodessigsäureester mit Magnesium. Derselbe bildet sich hierbei entsprechend den Gleichungen:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + JMg . CH_2 . CO_2C_2H_5 = C_6H_5 . C(CH_3)<\begin{matrix}OMgJ\\CH_2 . CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

$$C_6H_5 . C(CH_3)<\begin{matrix}OH\\CH_2 . CO_2C_2H_5\end{matrix} = C_6H_5 . C(CH_3):CH . CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Auch M. Tiffeneau[2]) hat die beiden isomeren β-Methylzimtsäuren dargestellt und zwar sowohl nach der eben beschriebenen Methode als auch durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des α-Methyl-ω-bromstyrols.

An dieser Stelle sei ferner eine Reaktion erwähnt, welche auf die kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodids zurückzuführen ist. Nach A. Franke und M. Kohn[3]) wirkt Magnesiumäthyljodid auf Formisobutyraldol nicht in der für Organomagnesiumverbindungen charakteristischen Weise, sondern unter vorwiegender Bildung des *Oxypivalinsäureesters des Propan-2.2-dimethyl-1,3-diols:*

$$(CH_3)_2C(CH_2OH) . CHO + CHO . C(CH_2OH)(CH_3)_2 =$$
$$(CH_3)_2 . C(CH_2OH) . CH_2O . CO . C(CH_2OH)(CH_3)_2.$$

Acetessigester und Monoalkylacetessigester[4]) reagieren mit Organomagnesiumverbindungen, ersterer vollständig, letzterer zum Teil in der Enolform unter Kohlenwasserstoffbildung; bei den Monoalkylderivaten tritt aber auch gleichzeitig die Ketogruppe in normaler Weise in Reaktion, so daß alkylierte β-Oxybuttersäureester entstehen, aus Aethylacetessigester und Magnesiummethyljodid z. B. der Ester:

$$(CH_3)_2 . C(OH) . \begin{matrix}H\\/\\C\\\backslash\\C_2H_5\end{matrix} - COOC_2H_5;$$

[1]) G. Schröter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1090 [1904].

[2]) M. Tiffeneau, Compt. rend. **138**, 985 [1904].

[3]) A. Franke und M. Kohn, Monatsh. f. Chemie **25**, 865 [1904]. Man vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4730 [1904].

[4]) V. Grignard, Compt. rend. **134**, 849 [1902].

wird auf dem Wasserbad erhitzt, so tritt auch die Estergruppe in Reaktion und es entsteht das Glykol:

$$(CH_3)_2 . C(OH) . C(H)(C_2H_5) . C(OH)(CH_3)_2.$$

Dialkyldiacetessigester [1]) reagieren nicht normal, sondern werden im Sinne der Säurespaltung zerlegt; bei Alkylidenacetessigestern lagert sich das Alkyl an das endständige Aethylenkohlenstoffatom an: aus Aethylidenacetessigester wurde auf diese Weise Methylisobuthylketon erhalten; in der Hauptsache entstehen aber Polymerisationsprodukte [1]).

Andere Ketonsäureester [2]) (α-, γ- u. s. w.) reagieren in der Regel normal, man erhält entweder tertiäre Alkoholsäureester oder bitertiäre Glykole, je nachdem man ein oder drei Moleküle der Organomagnesiumverbindung auf ein Molekül Ketonsäureester einwirken läßt.

Von Grignard wurden synthetisiert aus:

1. Brenztraubensäureisoamylester

$+ CH_3 . Mg . J$: α-Oxyisobuttersäureisoamylester.
$+ i\text{-}C_5H_{11}MgBr$: Methylisoamylglykolsäure.
$+ \alpha\text{-}C_{10}H_7 . MgBr$: α-Naphtylmethylglykolsäure.

2. Phenylglyoxylsäureester

$+ CH_3 . Mg . J$: Atrolaktinsäureäthylester.
$+ C_2H_5 . Mg . Br$: Phenyläthylglykolsäureäthylester.

3. Lävulinsäureester

$+ C_2H_5 . Mg . Br$: Methyl-4-hexanolid-1-4 und entsprechendes Glykol.
$+ i\text{-}C_5H_{11} . MgBr$: Aethyl-4-7-octonolid-1-4 und entsprechendes Glykol.
$+ C_6H_5 . MgBr$: Phenyl-4-pentanolid-1-4 und entsprechendes Glykoloxyd.

Cyanessigsäureester liefert mit Magnesiumalkyljodiden Additionsprodukte, welche bei der Spaltung mit Wasser in β-Ketonsäureester übergehen [3]):

$$CO_2C_2H_5 . CH_2 . CN + C_2H_5 . Mg . J = CO_2C_2H_5 . CH_2 . C(N . Mg . J)(C_2H_5)$$
$$\longrightarrow CO_2C_2H_5 . CH_2 . CO . C_2H_5.$$

Dargestellt wurden so der Propionyl- und Butyrylessigsäureäthylester.

[1]) V. Grignard, Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 548 [1902].
[2]) V. Grignard, Compt. rend. **135**, 627 [1902].
[3]) E. E. Blaise, Compt. rend. **132** [1901], 38, 478, 978.

Wie die Nitrile (s. S. 103), so reagieren auch die Isocyansäureester mit Organometallverbindungen leicht. Es entstehen bei Anwendung von Phenylisocyanat und Magnesiumalkyljodiden Säureanilide[1]):

$$C_6H_5 . N:C:O + J . Mg . R = C_6H_5 . N:C<\begin{matrix}O . MgJ\\R\end{matrix}$$

$$C_6H_5 . N:C<\begin{matrix}O . MgJ\\R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 . N:C<\begin{matrix}OH\\R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 . NH . COR.$$

Die Senföle, die nächsten Verwandten der Isocyanate, reagieren in analoger Weise unter Bildung von Thioaniliden[2]):

$$R . N:C:S + R' . Mg . J = R . N:C(R') . S . Mg . J.$$

$$R . N:C(R') . S . Mg . J + HCl = R . NH . CS . R' + MgClJ.$$

Sachs und Lövy erhielten so aus Phenylsenföl und den entsprechenden Alkylmagnesiumjodiden oder -bromiden: Thioacetanilid, Thiopropionanilid, Thiobenzanilid, Thiobuttersäureanilid, Thioisovaleriansäureanilid, Thioisokapronsäureanilid, aus Methylkarbylamin und Phenylmagnesiumbromid Thiophenylessigsäureanilid u. s. w.

In neuester Zeit ist J. Houben[3]) mit Hilfe der Magnesiumverbindungen die Uebertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge gelungen: Bei Einwirkung der Alkylmagnesiumverbindungen auf Arylamine wird ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die MgJ (Br, Cl)-Gruppe ersetzt[4]). Die so gewonnenen Halogenaminomagnesiumverbindungen absorbieren heftig Kohlendioxyd und gehen dabei in phenylkarbaminsaure Salze über. Die Umlagerung dieser Salze geht ähnlich glatt von statten wie die des phenolkohlensauren Natriums, wenigstens soweit sekundäre Arylamine[5]) in Betracht kommen. Allerdings führt, nach den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen, die Umlagerung hauptsächlich zum p-Derivat. So erhielt J. Houben (loc. cit.) aus Methylanilin *p-Methylamidobenzoesäure.*

---

[1]) E. E. Blaise, Compt. rend. **132** [1901], 38, 478, 978.

[2]) F. Sachs und H. Lövy, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 585 [1903]. Daselbst **37**, 874 [1904].

[3]) Houben, Daselbst **37**, 3978 [1904].

[4]) Man vergl. auch Meunier, Compt. rend. **136**, 758 [1903].

[5]) Primäre Amine gehen beim Erhitzen der ihnen entsprechenden phenylkarbaminsauren Salze in Isocyanate über.

VII.

Synthese von Phenolen, Thiophenolen und Selenophenolen.

Eine allgemeine Bildungsweise der Phenole (Ausbeute allerdings nur 5—10%) besteht nach F. Bodroux[1]) darin, daß man durch die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur langsam Kohlendioxyd freien, trockenen Sauerstoff oder Luft leitet, bis die anfangs auftretende geringe Temperatursteigerung wieder verschwunden ist, darauf mit verdünnter Salzsäure zersetzt und dem Reaktionsprodukt das gebildete Phenol durch Kalilauge entzieht (vergl. auch S. 86). Ausgeführt wurde die Reaktion von F. Bodroux mit Brombenzol, o- und p-Bromtoluol, p-Bromanisol und -phenetol, α-Brom-, 1,4-Dibrom- und 1,4-Chlorbromnaphtalin, wobei beziehungsweise entstanden: Phenol, o- und p-Kresol, Hydrochinonmethyl- und -äthyläther, α-Naphtol, Brom-4-naphtol-1 und Chlor-4-naphtol-1.

L. Bouveault[2]) erhielt auf diese Weise aus dem Chlorcyklohexan das Hexahydrophenol.

Durch Einwirkung von Schwefel werden die Arylmagnesiumverbindungen in komplexe Schwefelverbindungen verwandelt, die durch Wasser sofort in Thiophenole und Sulfide zerlegt werden[3]). Läßt man z. B. auf eine ätherische Lösung von 90,5 g Phenylmagnesiumbromid nach und nach unter Kühlen 16 g pulverisierten Schwefel einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung mit salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man Thiophenol und Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$. Aus α-Naphtylmagnesiumbromid entsteht auf analoge Weise Thionaphtol und α-Naphtyldisulfid.

Wie Schwefel reagiert auch Selen auf die beiden eben genannten Organomagnesiumverbindungen. Im ersteren Falle entsteht Selenophenol, C_6H_5SeH, und Phenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, im letzteren Selenonaphtol und α-Naphtyldiselenid.

Läßt man auf die ätherische Lösung der Verbindungen BrMgXR (X = S oder Se) ein Säurechlorid, z. B. Benzoylchlorid einwirken, und

---

[1]) F. Bodroux, Compt. rend. **136**, 158 [1903]. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**, 33 [1904].

[2]) L. Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 1049 [1903].

[3]) Wuyts und Cosyns, Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 689 [1903]; Taboury, ebenda 761; Compt. rend. **138**, 980 [1904]. Bull. Soc Chim. [3] **31**, 1183 [1904].

zersetzt die Masse sodann mit salzsäurehaltigem Wasser, so entstehen die Ester der entsprechenden Thio- bezw. Selenophenole, wie z. B. Phenylthiobenzoat, α-Naphtylthiobenzoat. Disulfide bezw. Diselenide bilden sich in diesem Falle nicht.

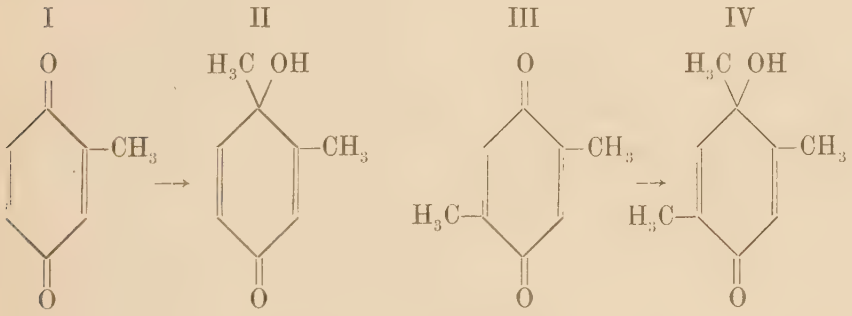
Von Verbindungen, welche Taboury auf die eben angeführte Weise dargestellt hat, sind noch zu nennen: Bromthiophenol, Chlorthiophenol, Bromthionaphtol, Chlorthionaphtol, Bromphenyldisulfid, Chlorphenyldisulfid, Bromnaphtyldisulfid, Chlornaphtyldisulfid, Bromnaphtylthiobenzoat, Chlornaphtylthiobenzoat, Bromphenylthiobenzoat, Chlorphenylthiobenzoat u. s. w.

VIII.

Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Chinone — Synthese von Chinolen etc.

E. Bamberger und L. Blangey[1]) haben durch Einwirkung von Magnesiumalkylhaloiden auf einige p-Chinone Chinole dargestellt.

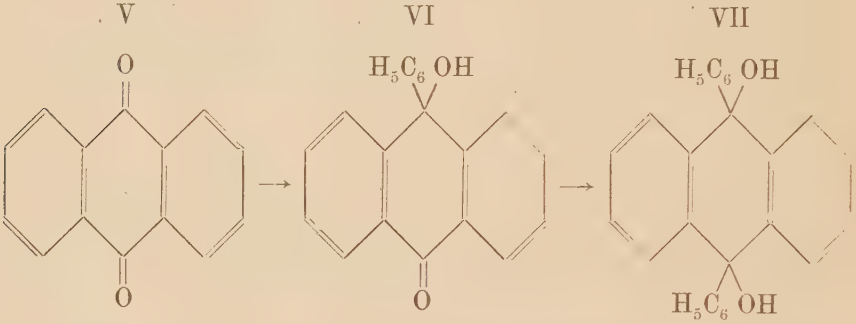
Sie erhielten aus Methylmagnesiumjodid und Toluchinon (I) das Dimethylchinol II, aus Methylmagnesiumjodid und p-Xylochinon (III) das Trimethylchinol IV.



Eine Methode zur Darstellung von Chinolen liegt in dieser Reaktion nicht vor, denn die Ausbeute an Chinolen ist ganz außerordentlich gering. Ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials bleibt unverändert, aus einem anderen Teil entstehen Nebenprodukte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

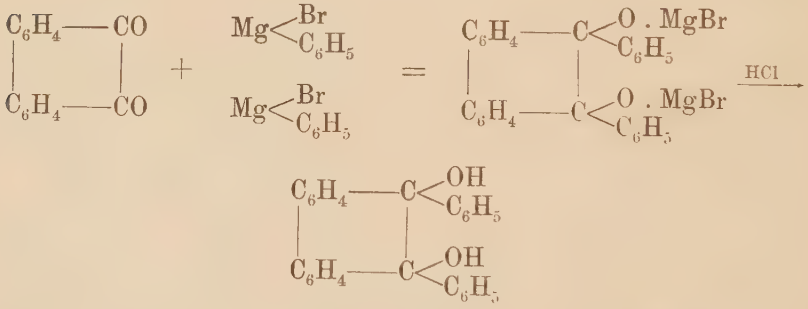
[1]) Bamberger und Blangey, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1625 [1903].

Wenn man eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid zu einer ätherischen Suspension von Anthrachinon (V) zutropfen läßt und die Masse einige Zeit erhitzt, so erhält man Phenyloxanthranol (VI). Letzteres liefert bei weiterer Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von 50% das γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen[1]) (VII).



Verwendet man an Stelle des freien Phenyloxanthranols dessen Monomethyläther, so entsteht der Monomethyläther des γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracens.

Phenanthrenchinon setzt sich nach Untersuchungen von A. Werner und A. Grob[2]) mit Phenylmagnesiumbromid um unter Bildung eines 9,10-Dioxydiphenyldihydrophenanthrens:



Aus diesem Dioxydiphenyldihydrophenanthren entsteht durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 9,10-Diphenylphenanthren.

---

[1]) A. Haller und A. Guyot, Compt. rend. **138**, 327, 1251 [1904].
[2]) A. Werner und Grob, Ber. d. d. chem. Ges **37**, 2892 [1904].

IX.

Synthesen von verschiedenen N-haltigen Verbindungen.

Aus einer vergleichenden Uebersicht, welche W. Tschelinzeff[1]) vor kurzem gegeben hat, ist deutlich zu kennen, daß die Stickstoffverbindungen auf die Organomagnesiumsalze meist in ähnlicher Weise reagieren, wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Dieses analoge Verhalten führt zu Synthesen vieler organischer Stickstoffverbindungen. Die Angaben hierüber sind zum Teil schon in den vorhergehenden Abschnitten enthalten (s. S. 75, 91, 97, 104, 108, 117), sollen nunmehr und in dem vorliegenden vervollständigt werden.

Die Einwirkung von Stickoxyd auf eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid gibt als Endprodukt Nitrosophenylhydroxylamin in sehr guter Ausbeute[2]):

$$NO \rightarrow O:N-N:O \rightarrow O:N-N<\begin{matrix}OMgBr\\C_6H_5\end{matrix} \rightarrow O:N-N<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix}$$

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Methylmagnesiumjodid läßt sich das freie Nitrosomethylhydroxylamin nicht isolieren; es läßt sich aber aus dem Reaktionsprodukt in Gestalt seines gut kristallisierenden Kuprisalzes $[O:N.N(CH_3)O]_2Cu + {}^1/_2H_2O$ abscheiden.

Die Umsetzung der Organomagnesiumverbindungen mit Stickstoffdioxyd führt in der aliphatischen Reihe recht glatt zu β,β-Dialkylhydroxylaminen, $R_2N.OH$, und in der aromatischen Reihe zu sehr zersetzlichen Säuren noch unaufgeklärter Konstitution[3]). Zur Darstellung von Diäthylhydroxylamin läßt man Stickstoffdioxyd auf die ätherische Lösung von Aethylmagnesiumjodid einwirken und zersetzt die ausfallende, ölige, grünliche Doppelverbindung (wohl $(C_2H_5)_2N.O.MgJ$) mit Wasser.

Das freie Radikal NO_2 verhält sich bei dieser Reaktion wie die Nitroparaffine $R.NO_2$, welche mit Zinkalkylen[4]) und mit Alkylmagnesiumverbindungen die gleichen Hydroxylaminderivate ergeben.

So erhielt Ch. Moureu[5]) aus Nitroäthan und auch aus Amyl-

[1]) Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2080 [1904].

[2]) J. Sand und F. Singer, Daselbst **35**, 3186 [1902]. Ann. d. Chem. **329**, 190 [1903].

[3]) H. Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2315 [1903].

[4]) Bevad, Journ. russ. phys. chem. Ges. **32**, 420 [1900].

[5]) Moureu, Compt. rend. **132**, 837 [1901].

nitrit bei Einwirkung von Aethylmagnesiumjodid das Diäthylhydroxylamin.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Wieland und von Moureu hat Bernardo Oddo[1]) die Einwirkung von Nitrobenzol auf Aethylmagnesiumjodid studiert. Zersetzt man das Reaktionsprodukt von Nitrobenzol und Aethylmagnesiumjodid mit Wasser, so entsteht Aethylanilin neben anderen Produkten, die bisher noch nicht genügend untersucht sind. Läßt man auf das Reaktionsprodukt Pyridin einwirken, so entsteht die Verbindung $C_6H_5N(OMgJ)(:O)(C_2H_5)C_5H_5N$, welche eine gelbliche Masse bildet. Die Einwirkung von Ammoniak, primären und sekundären Aminen auf Alkylmagnesiumhaloide habe ich schon auf S. 75 besprochen.

Auch über die von Houben studierte Verwendung der Aminomagnesiumhaloide zur Synthese von aromatischen Aminokarbonsäuren ist bereits auf S. 117 berichtet.

Durch Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf die Jodalkylmagnesiumverbindungen der Ketone entstehen stickstoffhaltige Salze, die bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren bisweilen ganz glatt in 1[1]-alkylierte Styrole und die anorganischen Bruchstücke zerfallen[2]) (vergl. S. 78). Diese organischen Stickstoffmagnesiumsalze sind kristallinische, in Aether unlösliche Pulver, die an feuchter Luft langsam Ammoniak aushauchen. Sie sind weniger zersetzlich als die Jodalkylmagnesiumverbindungen der Ketone, und, im Gegensatz zu diesen, frei von Kristalläther. So z. B. absorbiert die Doppelverbindung $(C_6H_5 . CO . CH_3 + J . Mg . CH_3) . (C_2H_5)_2O$ unter lebhafter Erwärmung trockenes Ammoniakgas unter Bildung eines Salzes von der Formel $(C_6H_5 . CO . CH_3, J . Mg . CH_3) + 2\,NH_3$. Es bleibt vorläufig unentschieden, ob in dem Salze eine Doppelverbindung, oder ein molekulares Gemisch von Jodammonium mit einer weniger stickstoffreichen Magnesiumverbindung (siehe die Formel auf S. 79) vorliegt.

Auf Alkylidenbasen wirken magnesiumorganische Verbindungen nach M. Busch[3]) derart ein, daß Addition an der Gruppe .CH:N. stattfindet. Hierdurch ist ein Weg gegeben, von den sogen. Schiffschen Basen zu neuen sekundären Aminen zu gelangen. So erhält man aus Benzylidenanilin und Magnesiumhalogenalkyl Additionsprodukte, welche durch Wasser zu alkylierten Benzylanilinen zerlegt werden, die das Alkyl am Methan-

[1]) B. Oddo, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13** II, 220 [1904].
[2]) A. Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3506 [1902].
[3]) M. Busch, Daselbst **37**, 2691 [1904].

kohlenstoff des Benzyls tragen. Die Vorgänge spielen sich folgendermaßen ab:

I. $C_6H_5 . N{:}CH . C_6H_5 + MgRJ = C_6H_5 . N(MgJ)—CH(R) . C_6H_5$

II. $C_6H_5 . N(MgJ)—CH(R) . C_6H_5 + H_2O = C_6H_5 . NH . CHR . C_6H_5 + Mg(OH)J.$

Durch Kombination von Benzylidenanilin mit Methyl- und Phenylmagnesiumbromid haben Busch und Rinck auf diese Weise C-Methylbenzylanilin, $C_6H_5 . NH . CH(CH_3)C_6H_5$ und Diphenylanilidomethan, $C_6H_5 . NH . CH(C_6H_5)_2$ dargestellt.

Tertiäre Amine treten mit magnesiumorganischen Verbindungen zu in Aether meist unlöslichen Körpern zusammen, wie insbesondere aus Versuchen von F. Sachs und L. Sachs [1]) hervorgeht. Diese Substanzen bestehen aus einem Molekül Amin und einem Molekül der magnesiumorganischen Verbindung, so daß z. B. das Produkt aus Chinolin und Phenylmagnesiumbromid nach der Formel $C_9H_7N . C_6H_5MgBr$ zusammengesetzt ist. Der magnesiumorganische Rest ist in diesem Körper recht fest gebunden; so gelingt es beispielsweise nicht, aus der eben genannten Verbindung und Michlerschem Keton Malachitgrün zu gewinnen, das sich sonst mit Magnesiumphenylbromid leicht bildet und das beste Erkennungsmittel hierfür darstellt. Aus diesem Grunde wollen F. und L. Sachs die Verbindung nicht als ein einfaches Additionsprodukt ansehen, sondern glauben, daß sich der tertiäre Stickstoff im Sinne Vorländers wie ein ungesättigtes Radikal verhält und ebenso metallorganische Reste addiert, wie z. B. die Karbonylgruppe. Diese Annahme dürfte wohl allgemeine Zustimmung finden. Demnach hätte das aus Chinolin und Phenylmagnesiumbromid entstehende Produkt die nachfolgende Formel mit fünfwertigem Stickstoffatom.

[1]) F. Sachs und L. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3088 [1904]. Ueber einschlägige Versuche und Darlegungen von Tschelinzeff vergl. man S. 71 dieses Vortrages.

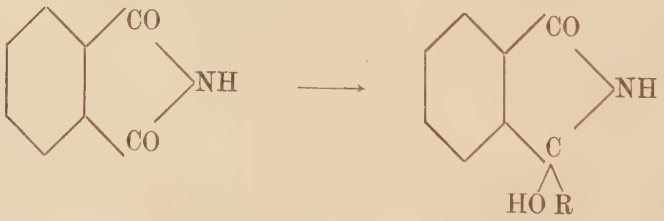
Das Auftreten solcher Additionsprodukte ist bisher beim Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin beobachtet worden. Bei der Zersetzung mit Wasser oder Säuren konnte aus denselben stets nur das angewandte Amin wieder erhalten werden. Auch durch Zersetzung mit Jod unter Ausschluß von Feuchtigkeit ist es bisher nicht gelungen, zu einem quartären Ammoniumjodid zu gelangen.

Daß die Verbindungen unter Umständen aber doch den magnesiumorganischen Rest in reaktionsfähiger Form wieder abgeben können, beweisen die Arbeiten von W. Tschelinzeff[1]): Er erhielt aus dem Additionsprodukt von Dimethylanilin und Aethylmagnesiumjodid bei Einwirkung von Benzaldehyd das Aethylphenylkarbinol, bei Einwirkung von Acetophenon das Methylphenylkarbinol. Hier scheint allerdings der Grund der Reaktionsfähigkeit der zu sein, daß die Additionsprodukte im Ueberschuß des Amins löslich sind.

Auch Bernardo Oddo hat die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Pyridin- und Chinolinbasen studiert und ist dabei zu anderen Resultaten wie F. und L. Sachs gelangt. Nach seinen Angaben liefern Pyridin- und Chinolinbasen Additionsprodukte zumeist der Formel $(Base)_2JMgR \cdot O(C_2H_5)_2$. Aus Chinolin und Phenylmagnesiumbromid soll sich eine Verbindung von der Formel $(C_9H_7N)_2C_6H_5MgBr$ bilden[2]).

Man wird sich über diese widersprechenden Angaben erst ein abschließendes Urteil bilden können, wenn weiteres experimentelles Material beigebracht ist.

Durch Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Phtalimid und seine N-Alkyl- oder N-Arylderivate entstehen Abkömmlinge des Phtalimidins oder Isoindolinons[3]):



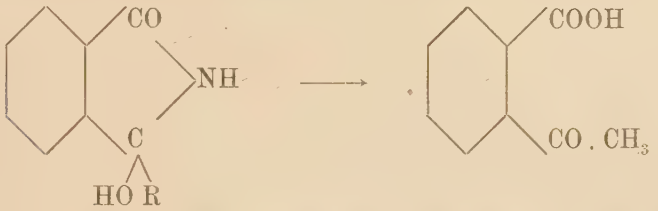
[1]) W. Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2084 [1904].

[2]) Man vergl. näheres Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13** II, 100 [1904]. C.B. **1904** II, 836.

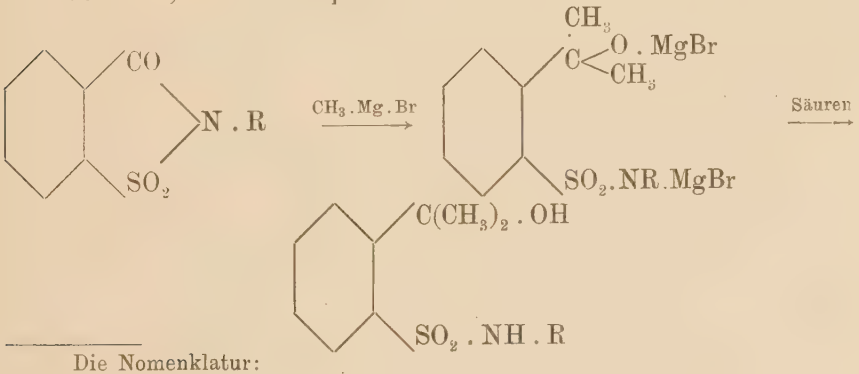
[3]) Constantin Béis, Compt. rend. **138**, 987 [1904]; **139**, 61 [1904]. F. Sachs und A. Ludwig, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 385 [1904].

Es wurden so erhalten aus Phtalimid: 3-Aethyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1), 3-Isobutyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1), 3-Isoamyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1); aus Aethylphtalimid: 3-Methyl-2-Aethyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1), 2,3-Diäthyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1), 2-Aethyl-3-Phenyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1).

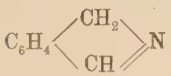
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° werden die so erhaltenen Isoindolinonabkömmlinge unter Ablösung des Stickstoffrestes gespalten und man erhält o-Acylbenzoesäuren, so daß hier auch eine Synthese von diesen Verbindungen vorliegt:



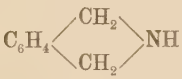
Da von den beiden Ketogruppen des Phtalimids bei der eben geschilderten Synthese nur eine in Reaktion tritt, erschien es wahrscheinlich, daß auch bei dem verwandten Saccharin und seinen N-Derivaten die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen sich in ähnlicher Weise vollziehen würde. Das ist jedoch nicht der Fall. Es tritt hier stets ein Molekül des Imides mit zwei Molekülen der Magnesiumverbindung in Reaktion und unter Ringsprengung entstehen Substanzen, die gleichzeitig tertiäre Alkohole und Sulfamide sind[1]). Zum Beispiel:



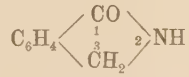
Die Nomenklatur:



Isoindol



Isoindolin

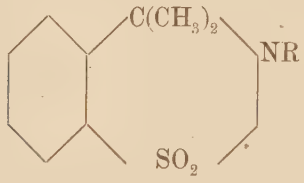


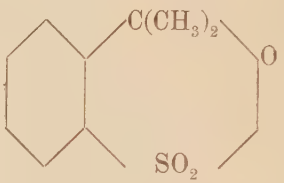
Isoindolinon (Gabriels Phtalimidin)

ist der in der Indolreihe üblichen nachgebildet.

[1]) F. Sachs, F. von Wolff und A. Ludwig, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3252 [1904].

Eine Zusammenstellung der so dargestellten Verbindungen findet sich auf S. 97. Sie haben die Eigenschaft, außerordentlich leicht ein Molekül Wasser zu verlieren, und gehen dabei in Derivate des Benzylsulfams (I) über. Aus diesem endlich kann man, wenn auch nur unter besonderen Bedingungen, den Stickstoffrest entfernen und zu Abkömmlingen des Benzylsulfons (II) gelangen.

I 

II 

Die Ester der einbasischen Säuren reagieren nach Untersuchungen von F. Bodroux[1]) auf die Organomagnesiumverbindungen der primären aromatischen Amine unter Bildung der korrespondierenden Anilide:

$$2\,RNHMgJ + R'.COOR'' = MgJOR'' + R'.C(NHR)_2.OMgJ$$
$$R'.C(NHR)_2.OMgJ + HCl = R.NH_2 + MgJCl + R'.CO.NHR.$$

Die Verbindung RNHMgJ wird entweder durch Eintragen des Amins in die kalte ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid oder durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Jodmethyl und Amin auf Magnesium in Gegenwart von Aether erhalten. In die Reaktionsflüssigkeit trägt man sodann $^1/_2$ Mol. des betreffenden Esters ein und zersetzt die Masse schließlich mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute an Anilid ist nahezu theoretisch.

Ausgeführt wurde die Reaktion einerseits mit Amylformiat, Aethylacetat, Aethylpropionat, Aethylbenzoat und Methylsalizylat, anderseits mit Anilin, β-Naphtylamin, o- und p-Toluidin.

Mit Diazobenzolimid setzen sich, wie O. Dimroth[2]) gezeigt hat, die magnesiumorganischen Verbindungen in ätherischer Lösung leicht um, wobei die Addition, wie auch in anderen Fällen, an der einfachen Stickstoffbindung vor sich geht; die Zerlegung der magnesiumhaltigen Zwischenprodukte mit Wasser ergibt Diazoaminoverbindungen.

[1]) Bodroux, Compt. rend. **138**, 1427 [1904]. Ueber eine weitere Synthese von Säureaniliden aus Phenylisocyanat und Organomagnesiumverbindungen vergl. man S. 117 dieses Vortrages.

[2]) O. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 909 [1903].

$$C_6H_5 . N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + Hlg . Mg . R = C_6H_5 . N(MgHlg) . N : N . R$$

$$C_6H_5 . N(MgHlg) . N : N . R + H_2O = C_6H_5 . NH . N : N . R + HO . MgHlg.$$

Diese Reaktion hat für die Darstellung gemischter Diazoaminoverbindungen besonderes Interesse, da die Kuppelung der Diazoverbindungen, wie bekannt, nur bei sekundären, aliphatischen Aminen, sowie bei Benzylaminbasen normal verläuft, bei Methyl- und Aethylamin dagegen zu Disdiazoaminokörpern führt.

Es wurden von Dimroth folgende Verbindungen dargestellt: Aus Diazobenzolimid und Phenylmagnesiumbromid das Diazoaminobenzol, $C_6H_5 . N : N . NHC_6H_5$; aus Diazobenzolimid und Methylmagnesiumjodid die Verbindung $C_7H_9N_3$, für welche die beiden Formeln

$C_6H_5 . NH . N : N . CH_3$ und $C_6H_5 . N : N . NH . CH_3$

Diazomethananilid — Diazobenzolmethylamid

in Betracht kommen. Die erstere derselben scheint die bisher bekannt gewordenen Umsetzungen der Verbindung besser zu erklären.

Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Cyklaminone, welche neuerdings von H. Decker und R. Pschorr[1]) studiert worden ist, scheint Bedeutung für die Synthese von Alkaloiden zu erlangen.

Wie Bünzly und Decker[2]) beim N-Methylakridon gezeigt haben, führt die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Cyklaminonen zu tertiären Karbinolen (s. S. 91).

Dagegen verläuft bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf derartige cyklische Ketonbasen die Reaktion so, daß der intermediär gebildete tertiäre Alkohol unter Abspaltung von Wasser in eine ungesättigte Benzylidenbase (Phenylmethylendihydrocyklamin) übergeht[3])

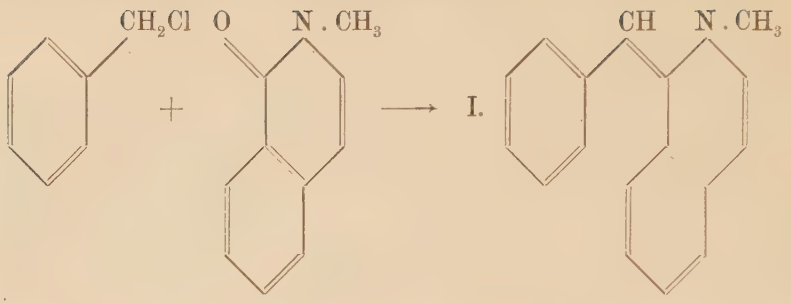
Von besonderem Interesse ist die Uebertragung dieser Reaktion auf die Isochinolinreihe, da sie hier zu Verbindungen führt, die zum Papaverin in sehr naher Beziehung stehen und von denen aus sich vielleicht die Synthese dieses Alkaloids erzielen läßt. So bildet sich aus Benzylmagnesiumchlorid und N-Methylisochinolon das *Benzylidendihydromethylisochinolin* (I),

---

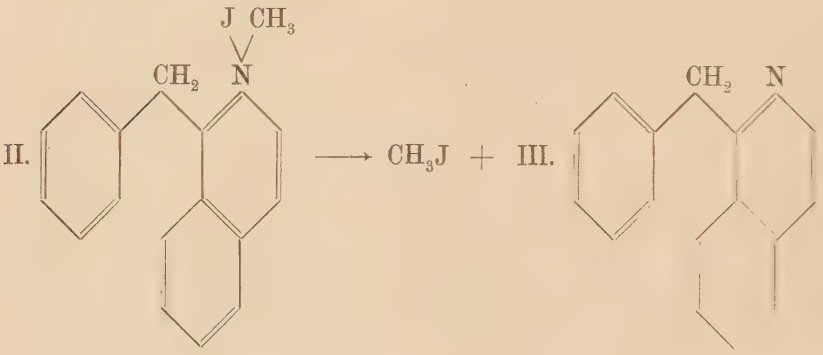
[1]) H. Decker und R. Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3396 [1904].

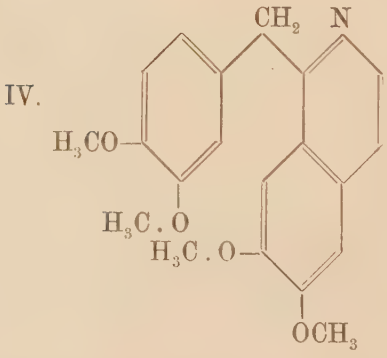
[2]) Bünzly und Decker, Daselbst **37**, 575 [1904].

[3]) Decker und Hock, Daselbst **37**, 1564 [1904]. Chemiker-Zeitung **28**, 562 [1904].



welches mit Jodwasserstoff in das *Jodmethylat des Benzylisochinolins* (II) übergeht. Wird dieses quaternäre Salz über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Jodmethyl das *1-Benzylisochinolin* (III), *die Stammsubstanz des Papaverins*. Dasselbe ist bekanntlich Tetramethoxybenzylisochinolin (IV).

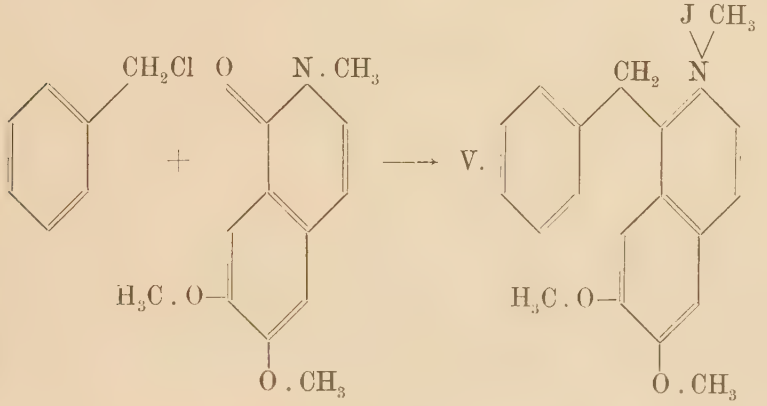




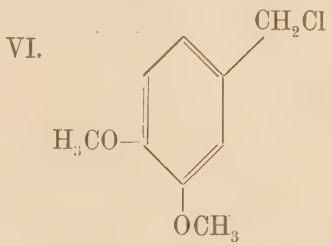
Die Reaktion mit Benzylmagnesiumchlorid wurde mit analogem Erfolg von Decker und Pschorr (loc. cit.) auch beim N-Methylacridon, N-Methyl-chinolon sowie beim N-Methyldimethoxyisochino-

lon [1]) durchgeführt und es resultierten beziehungsweise *ms-Benzyliden-methyl-dihydroakridin*, *2-Benzylchinolin-jodmethylat* und das *Jodmethylat des Benzyldimethoxyisochinolins* (V).

Die Verarbeitung des N-Methyl-dimethoxyisochinolons ermöglichte es also, bereits zwei Methoxyle in das System des Benzylisochinolins einzuführen:



Um zu der auch im Benzolkern dimethoxylierten analogen Verbindung zu gelangen, welche mit dem Jodmethylat des Papaverins hätte identisch sein müssen, beabsichtigten Decker und Pschorr, die gleiche Kondensation mit dem Veratrylchlorid (VI) durchzuführen.



Es ist jedoch bisher nicht gelungen, dieses Chlorid mit Magnesium in Reaktion zu bringen.

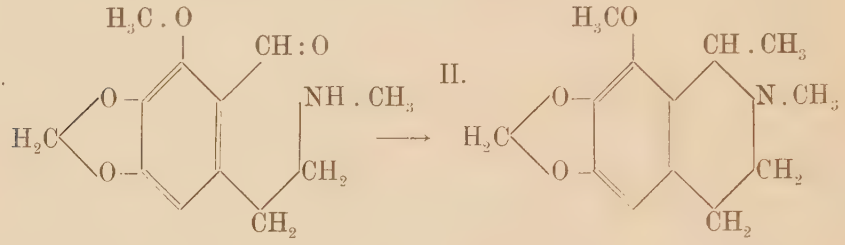
M. Freund [2]) hat die Grignardsche Reaktion auf das Cotarnin angewandt und ist dabei zu α-substituierten Derivaten des Hydrocotarnins gelangt. Derartige Verbindungen

[1]) Das N-Methyldimethoxyisochinolon ist von Pschorr bei der Spaltung des Nitropapaverinjodmethylats durch Alkalien beschrieben worden. Wie Decker und O. Klauser gefunden haben, entsteht es auch durch Oxydation von Methylisopapaverin in alkalischer Lösung beim Durchleiten von Luft.

[2]) M. Freund, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4257 [1903] und **37**, 3334 [1904].

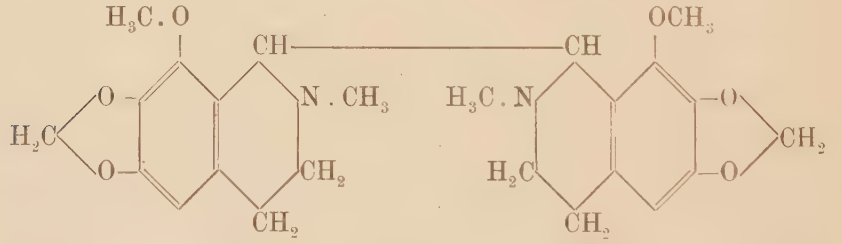
sind von Interesse, weil sie zu gewissen Alkaloiden in naher Beziehung stehen.

Aus dem Cotarnin (I) und Methylmagnesiumjod entsteht so das α-Methylhydrocotarnin (II)



Außer dem Methylderivat wurden in analoger Weise die Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Phenyl-, β-Naphtyl- und Benzyl-Verbindung erhalten. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß man zu denselben Körpern gelangt, wenn man an Stelle der freien Cotarninbase deren Salze, wie z. B. das Chlorhydrat oder das Cotarnincyamid, verwendet.

Es wurde ferner gefunden, daß gewisse Polyhalogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. Aethylenbromid, Methylenchlorid, Benzalchlorid, Acetylentetrachlorid mit Magnesium und Aether Reaktionsprodukte liefern, welche auf Cotarnin eine eigenartige Reduktionswirkung ausüben und stets ein und denselben Körper, das *Di-hydrocotarnin*,

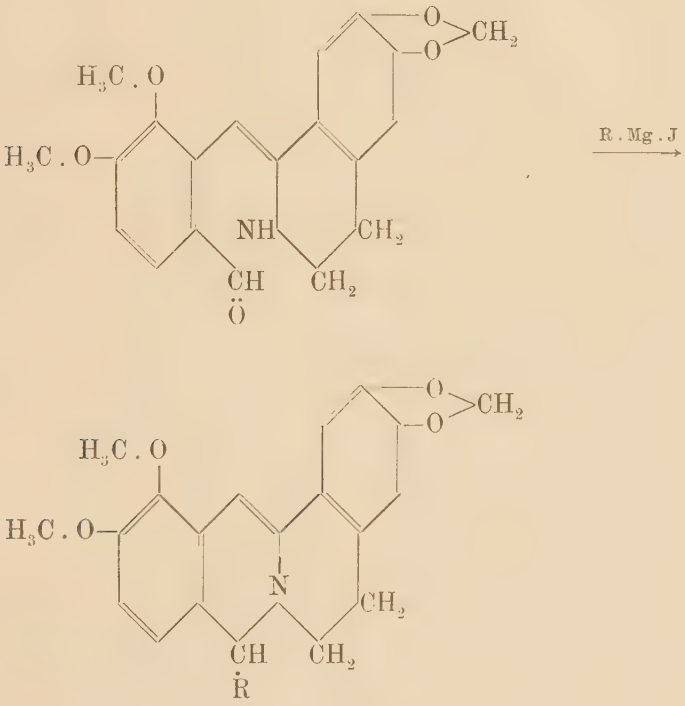


ergeben. Auch gewisse Monohalogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. Allyljodid, führen zu diesem Di-hydrocotarnin. Ebenso wie Cotarnin reagiert Hydrastinin und liefert ganz analoge Verbindungen.

Von den erhaltenen Derivaten kommen die Benzylderivate den natürlichen Alkaloiden wie Papaverin, Laudanosin am nächsten.

Dem Cotarnin steht in seiner Konstitution nahe das Berberinal, welches ebenfalls eine Aldehydgruppe enthält. Auch dieses reagiert,

wie M. Freund[1]) und H. Beck gefunden haben, mit Organomagnesiumverbindungen glatt, wobei *α*-Derivate eines Dihydroberberins entstehen:

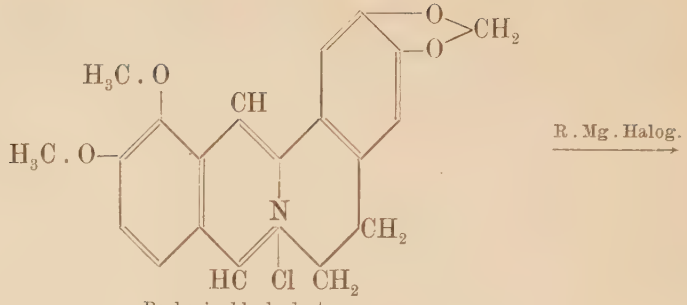


M. Freund und H. Beck haben bisher die Benzyl-, Methyl- und Phenylverbindung hergestellt und bezeichnen dieselben, da Substitution in der α-Stellung vom Isochinolinkomplex des Dihydroberberins stattgefunden hat, als *α-Benzyl-*, resp. *Methyl-* resp. *Phenyl-Dihydroberberin.*

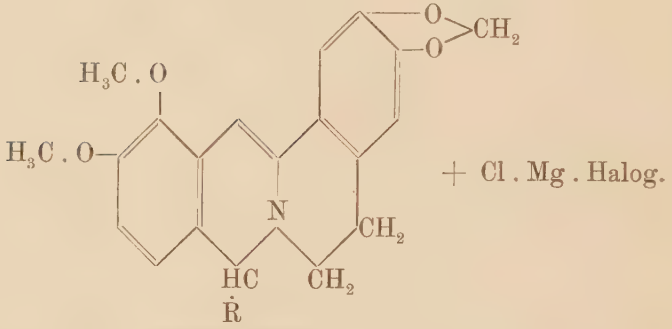
Wie beim Cotarnin und Hydrastinin nicht nur die freien Basen, sondern auch deren Salze und Cyanide mit Organomagnesiumhaloiden unter Bildung von α-substituierten Hydrocotarnin- resp. Hydrohydrastininderivaten reagieren, so liefern auch die Berberinsalze Derivate des Dihydroberberins[2]):

---

[1]) M. Freund und H. Beck, Ber. d. d. chem. Ges. **37** [1904], 3336, 4673.
[2]) M. Freund und H. Beck, Daselbst **37** [1904], 4666, 4673.



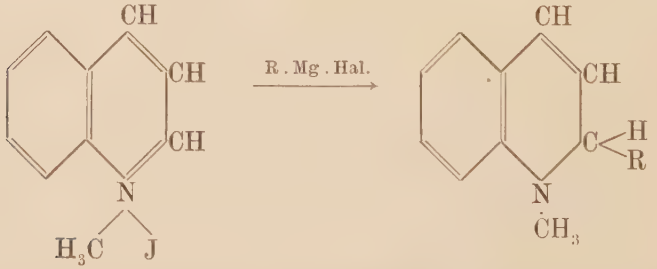
Berberinchlorhydrat



α-R-Dihydroberberin

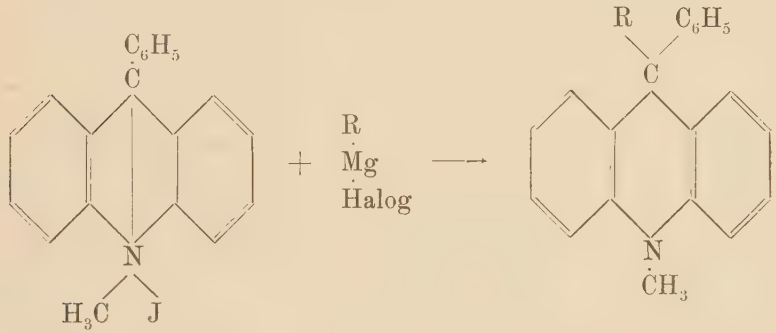
Diese Reaktion, welche jedenfalls durch Addition der Organomagnesiumhaloide an die zwischen Stickstoff und α-Kohlenstoff bestehende Doppelbindung vermittelt wird, verläuft sehr glatt und ist am besten geeignet zur Darstellung der neuen Basen. Letztere stehen zu natürlich vorkommenden Alkaloiden, z. B. dem Corydalin, in Beziehung.

Chinolinammoniumverbindungen liefern *Derivate des Dihydrochinolins*, entsprechend dem Schema:

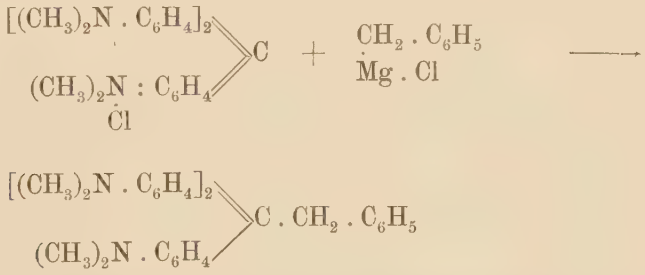


Das analoge Verhalten acridinartiger Ammoniumverbindungen

konnte M. Freund am Phenylacridin-methyljodid zeigen, aus dem *Derivate des Dihydroacridins* entstehen.



Ferner erfolgt in ähnlicher Weise die Umwandlung von Farbstoffsalzen chinoider Natur, z. B. die des Kristallvioletts in *Hexamethyl-triamido-triphenyl-benzyl-methan*[1]*:*



Die an den vorstehenden Beispielen erörterte Reaktion scheint also eine allgemein gültige zu sein, was M. Freund (loc. cit.) mit den Worten ausdrückt:

„Läßt man Grignard-Lösungen auf solche Salze einwirken, welche durch Alkali in Pseudobasen übergehen, so entstehen neue Körper, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz des Hydroxyls gegen einen Kohlenwasserstoffrest herleiten."

Schließlich sei auch noch erwähnt, daß Baeyer und Villiger[2]) sich gelegentlich ihrer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Färbung organischer Substanzen in einigen Fällen der magnesiumorganischen Verbindungen zu Synthesen bedient haben.

[1]) M. Freund und H. Beck, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4679 [1904].

[2]) Baeyer und Villiger, Daselbst **37**, 597 [1904].

So erhielten sie bei der Kombination von p-Aminobenzophenon mit Phenylmagnesiumbromid das *Anhydrid des p-Aminotriphenylkarbinols* in dimolekularer Form:

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C:C_6H_4:NH\right]_2$$

X.

Darstellung von anderen Alkyl- und Arylmetallverbindungen mittels der Organomagnesiumsalze.

P. Pfeiffer[1]) und seine Schüler haben gefunden, daß man, ausgehend von den betreffenden Metallhalogeniden, leicht die verschiedenartigsten Alkyl- und Arylmetallverbindungen darstellen kann. Läßt man nämlich bei gewöhnlicher oder höchstens Wasserbad-Temperatur Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloide auf Metallhalogenide einwirken, so erfolgt gemäß der Gleichung:

$$MX_n + mRMgX = MR_mX_{n-m} + mMgX_2$$

Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- resp. Arylreste. Es wurden von Pfeiffer auf diese Weise bisher dargestellt: *Tetraäthylzinn, Tetraphenylzinn, Tribenzylzinnchlorid,* $(C_6H_5 . CH_2)_3 SnCl$, *Monomethylzinnjodid,* $CH_3 . SnJ_3$, *Trimethylzinnjodid,* $(CH_3)_3SnJ$, *Tetraphenylblei, Triäthylbleichlorid, Diphenylquecksilber.*

Die Reaktion dürfte besonders für die Darstellung organischer Bleiverbindungen, die bisher nur sehr schwer zugänglich waren, Bedeutung haben. Man kann zur Gewinnung der organischen Bleiverbindungen, die sich ja sämtlich vom vierwertigen Blei ableiten, direkt vom käuflichen Bleichlorid, $PbCl_2$, ausgehen. Die Organomagnesiumverbindungen setzen sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Blei zu den gewünschten Körpern um, z. B.:

$$2\,PbCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr = Pb + Pb(C_6H_5)_4 + 4\,MgClBr.$$

Dieselbe Reaktionsfähigkeit wie Bleichlorid zeigt auch Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + 2\,C_6H_5MgBr = Hg(C_6H_5)_2 + 2\,MgClBr.$$

[1]) P. Pfeiffer und Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. **37** [1904], 319, 1125, 4617, 4618.

Ersetzt man Quecksilberchlorid durch Quecksilberchlorür, so bildet sich wiederum die dem zweiwertigen Quecksilber zugehörige Verbindung $Hg(C_6H_5)_2$. Die Leichtigkeit, mit der sich aus Bleichlorid und Quecksilberchlorür direkt Verbindungen der höheren Wertigkeitsstufe bilden, ist bemerkenswert.

W. Dilthey und Eduardoff[1]) haben durch Einwirkung von Siliziumchlorid auf Phenylmagnesiumbromid Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliziumderivate erhalten. Die Reaktion verläuft jedoch keineswegs glatt, indem immer Gemische entstehen. So z. B. bilden sich aus 90 g Siliziumtetrachlorid nur 15—20 g *Phenylsiliziumchlorid* $C_6H_5SiCl_3$, wenn die theoretische Menge Phenylmagnesiumbromid in Anwendung gebracht wird. *Tetraphenylsilizium* konnte so nicht dargestellt werden. Statt dessen bilden sich *Diphenylsilikol* $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ und *Triphenylsilikol* $(C_6H_5)_3Si(OH)$, wenn man 8 Mol. Gew. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Gew. Siliziumtetrachlorid kürzere bezw. längere Zeit einwirken läßt.

Auch F. S. Kipping[2]) hat organische Siliziumderivate aus Siliziumtetrachlorid und Alkylmagnesiumhaloiden dargestellt. Läßt man Siliziumtetrachlorid auf eine ätherische Lösung von Aethylmagnesiumjodid einwirken, so erfolgt heftige Reaktion und Bildung eines Gemisches von *Aethylsiliziumchlorid*, *Diäthylsiliziumchlorid*, *Triäthylsiliziumchlorid* und *Tetraäthylsilizium*. Die relativen Mengen der gebildeten Verbindungen hängen ab von der Menge der verwandten Magnesiumverbindung. Mit einer ätherischen Lösung von Aethylmagnesiumbromid reagiert Siliziumtetrachlorid ebenfalls sehr heftig; verwendet man äquimolekuläre Mengen, so enthält das Produkt nur wenig vom Di- und Triäthylderivat und besteht hauptsächlich aus Aethylsiliziumtrichlorid, welches durch fraktionierte Destillation isoliert werden kann. Aethylsiliziumtrichlorid und eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid reagieren sehr leicht und liefern *Phenyläthylsiliziumdichlorid* $(C_6H_5)(C_2H_5)SiCl_2$, welch letzteres sich mit Propylmagnesiumbromid unter Bildung von *Phenyläthylpropylsiliziumchlorid* $(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)SiCl$ umsetzt.

Die magnesiumorganischen Verbindungen lassen sich weiter für die Darstellung von organischen Thalliumverbindungen verwerten, wie R. J. Meyer und A. Bertheim[3]) gezeigt haben. Die Einwirkung

---

[1]) Dilthey und Eduardoff, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1139 [1904].
[2]) Kipping, Proceedings Chem. Soc. **20**, 15 [1904].
[3]) R. J. Meyer und A. Bertheim, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2051 [1904].

von Thalliumchlorid auf Alkylmagnesiumhaloide geht im Sinne der Gleichung

$$TlCl_3 + 2\,MgRCl = Tl(R)_2Cl + 2\,MgCl_2$$

vor sich, und zwar sind von den Alkylmagnesiumhaloiden die Chloride am geeignetsten; sie ergeben bei der Einwirkung auf Thalliumchlorid die besten Ausbeuten und von vornherein ein sehr reines Reaktionsprodukt. Auch die Bromide sind gut verwendbar; doch hat man damit zu rechnen, daß bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumbromid auf Thalliumchlorid das Hauptprodukt der Reaktion, das schwer lösliche Thalliumdialkylbromid, mit dem gleichzeitig entstehenden, etwas leichter löslichen Chlorid verunreinigt ist. Ganz ungeeignet sind die Alkylmagnesiumjodide; sie wirken zwar äußerst energisch auf Thallichlorid ein, die Reaktion vollzieht sich jedoch unter Jodabscheidung und Reduktion des größten Teiles des angewandten Thalliumsalzes zu Thalliumjodür. Die Ueberführung der alkylierten Thalliumchloride in Bromide und Jodide kann, gemäß der vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark abnehmenden Löslichkeit, einfach durch doppelte Umsetzung ihrer Lösungen mit Kaliumbromid oder -jodid geschehen. Anderseits lassen sich sämtliche Salze auch aus den Karbonaten oder den freien Basen durch Einwirkung der betreffenden Säuren erhalten. Ein sehr bequemer Weg, speziell zur Darstellung der reinen Chloride, führt außerdem über die Sulfhydrate, welche durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die ammoniakalische Lösung der Halogenverbindungen direkt gefällt werden.

Mit Hilfe der angegebenen Reaktionen wurden von R. J. Meyer und Bertheim folgende Verbindungen hergestellt: *Thalliumdimethylbromid $Tl(CH_3)_2Br$, -dimethyljodid, -dimethylsulfhydrat, -dimethylchlorid; Thallium-diäthylchlorid, -diäthyljodid, -diäthylbromid, -diäthylsulfhydrat, -diäthylhydroxyd, -diäthylkarbonat, -diäthyldikarbonat $Tl(C_2H_5)_2HCO_3$; Thalliumdipropylchlorid, -dipropylhydroxyd; Thalliumdiphenylbromid.*

Versuche, Thalliumchlorür, TlCl, zu alkylieren, waren erfolglos, insofern Alkylmagnesiumhaloide reduzierend, unter Abscheidung von schwammförmigem Thallium, einwirkten. Während, wie auf S. 134 erwähnt, bei der Alkylierung des Bleidichlorids unter allen Umständen Alkylderivate des vierwertigen Bleis entstehen, ist also beim Thallium ein solcher Valenzwechsel durch Alkylierung nicht zu realisieren.

V. Auger und M. Billy[1]) haben die Einwirkung der

[1]) Auger und Billy, Compt. rend. **139**, 597 [1904].

Organomagnesiumalkyle auf die Halogenderivate des Phosphors, Arsens und Antimons studiert.

Phosphordijodid reagiert mit einer ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung ziemlich langsam; als Hauptprodukt der Reaktion entsteht *Tetramethylphosphoniumjodid*. Phosphortrichlorid reagiert unter den gleichen Bedingungen äußerst heftig, man erhält gemäß der Gleichung:

$$3\,PCl_3 + 4\,CH_3MgJ = P(CH_3)_4Cl + P_2J_4 + 4\,MgCl_2$$

Tetramethylphosphoniumchlorid. Läßt man bei -30^0 eine ätherische Methylmagnesiumbromidlösung langsam zu überschüssigem, mit Aether verdünntem Phosphorchlorür zutropfen, so erhält man nach dem Abdestillieren des Aethers und überschüssigem Phosphorchlorür, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Oxydieren etc. neben etwas *Trimethylphosphinoxyd* und *Monomethylphosphinsäure* in der Hauptsache *dimethylphosphinsaures Natrium*. Freier Phosphor reagiert ebenfalls auf die ätherischen Organomagnesiumlösungen.

Bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf die ätherische Aethylmagnesiumbromidlösung entstehen die Verbindungen $C_2H_5AsCl_2$ und $(C_2H_5)_2AsCl$, ferner in geringer Menge *Mono-* und *Diäthylarsinsäure*, während das Hauptprodukt der Reaktion *Trimethylarsinoxyd* ist.

Die Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Antimonchlorür ergibt ein Gemenge von $C_2H_5SbCl_2$ und $C_2H_5SbBr_2$, aus dem sich mittels Jodkalium das *Aethylstibinjodid*, $C_2H_5SbJ_2$, erhalten läßt.

P. Pfeiffer und seine Schüler haben aromatische Verbindungen der Elemente der Phosphorgruppe in analoger Weise durch Einwirkung von Organomagnesiumarylen auf die Halogenide dieser Elemente dargestellt. Zur Anwendung kamen PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$ und $BiCl_3$; aus ihnen entstanden in normaler Reaktion die zuerst von Michaelis beschriebenen Verbindungen $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$ und $Bi(C_6H_5)_3$, welche auf diese Weise leicht zugänglich geworden sind. Außerdem wurde aus p-Bromtoluol, Magnesium und Antimonbromid das *Tri-p-tolylantimon* dargestellt [1]).

R. Sauvage [2]) erhielt bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die aromatischen Organomagnesiumhaloide Verbindungen von der Zusammensetzung R_3PO und R_2POCl, von denen die letzteren bei der Zersetzung mit Wasser in die Verbindungen R_2POOH übergehen. So entstand aus Phosphoroxychlorid und Phenylmagnesiumbromid das *Triphenylphosphinoxyd*, aus Phosphoroxychlorid und Benzyl-

[1]) P. Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4620 [1904].

[2]) R. Sauvage, Compt. rend. **139**, 674 [1904].

magnesiumchlorid ein Gemisch von *Tribenzylphosphinoxyd* und *Dibenzylphosphinsäure*, $(C_6H_5CH_2)_2POOH$, aus Phosphoroxychlorid und Naphtylmagnesiumbromid ein solches von *Trinaphtylphosphinoxyd* und *Dinaphtylphosphinsäure*.

Literaturzusammenstellung.

Im Nachfolgenden stelle ich alle Originalabhandlungen über magnesiumorganische Verbindungen, welche bis 1. Januar 1905 erschienen sind, zusammen. Der Zusammenstellung sind die Namen der Autoren in alphabetischer Reihenfolge zu Grunde gelegt. Die Abhandlungen eines und desselben Autors sind untereinander chronologisch angeordnet.

Acree, Ueber α-Naphtylmagnesiumbromid. Ber.[1]) **37**, 625; C.B. **1904**, I, 810.

— Ueber o-, m- und p-Tolyldiphenylkarbinol. Ber. **37**, 990 [1904]; C.B. **1904**, I, 1214.

— Einige Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromid. Ber. **37**, 2753 [1904]; C.B. **1904**, II, 706.

Auger, V. u. Billy, M., Einwirkung der Organomagnesiumlösungen auf die Halogenderivate des Phosphors, Arsens und Antimons. Compt. rend. **139**, 597; C.B. **1904**, II, 1451.

Baeyer, A. u. Villiger, Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ber. **35**, 3013 [1902]; C.B. **1902**, II, 1112.

— Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ber. **37**, 597 [1904]; C.B. **1904**, I, 885.

— u. Hallensleben, R., Dibenzalaceton und Triphenylkarbinol. Ber. **36**, 2774 [1903]; C.B. **1903**, II, 879.

Bamberger, E. u. Blangey, L., Synthese der Chinole. Ber. **36**, 1625 [1903]; C.B. **1903**, II, 31.

Bauer, H., Zur Darstellung von Dialkylphtaliden. Ber. **37**, 735 [1904].

Béhal, A., Einwirkung der Organometallderivate auf Ester. Compt. rend. **132**, 480, 561; C.B. **1901**, I, 724.

— Ueber einige Kampfolenderivate. Bull. Soc. [3] **31**, 461; C.B. **1904**, I, 1516.

Béis, C., Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die Amide. Neue Darstellungsmethode der Ketone. Compt. rend. **137**, 575 [1903]; C.B. **1903**, II, 1110.

— Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid. Compt. rend. **138**, 987 [1904]; C.B. **1904**, I, 1446.

— Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid. (II.) Compt. rend. **139**, 61 [1904]; C.B. **1904**, II, 599.

Blaise, E. E., Neue Reaktionen der Organometallderivate. Compt. rend. **132**, 38 [1901]; C.B. **1901**, I, 298.

— Neue Reaktionen der Organometallderivate. (II.) α-Alkyl-β-ketonsäureester. C.B. **1901**, I, 724.

— Ueber die Actherorganomagnesiumderivate. Compt. rend. **132**, 839 [1901]; C.B. **1901**, I, 1000.

— Neue Reaktionen der Organometallderivate. (III.) Nichtsubstituierte β-Ketonsäureester. Compt. rend. **132**, 978; C.B. **1901**, I, 1195.

[1]) Ber. bedeutet Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Blaise, E. E., Neue Reaktionen der Organometallderivate. Synthese von Ketonen. Compt. rend. **133**, 1217 [1901]; C.B. **1902**, I, 299.
— Neue Reaktionen der Organometallderivate. (V.) Compt. rend. **134**, 551 [1902]; C.B. **1902**, I, 856.
— Ueber die Alkylketone. Compt. rend. **138**, 284, 636 [1904]; C.B. **1904**, I, 717, 1066.
— u. Marcilly, L., Ueber die α, α-Dialkylhydrakrylsäuren. Bull. Soc. [3] **31**, 110; C.B. **1904**, I, 643.
Bodroux, F., Ueber eine Methode zur Umwandlung der Monochlor- und Monobromderivate der Kohlenwasserstoffe in Monojodderivate. Compt. rend. **135**, 1350 [1902].
— Ueber eine Bildungsweise der Phenole. Compt. rend. **136**, 158 [1903]; C.B. **1903**, I, 508.
— Synthese der Anissäure und p-Aethoxybenzoesäure. Compt. rend. **136**, 377 [1903]; C.B. **1903**, I, 636. — Bull. Soc. [3] **31**, 30 [1904]; C.B. **1904**, I, 519.
— Ueber einige Derivate der Oxy-2-naphtoë-1-säure. Compt. rend. **136**, 617 [1903]; C.B. **1903**, I, 881.
— Organometallderivate der im Kern dihalogensubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Compt. rend. **136**, 1138 [1903]; C.B. **1903**, I, 1403.
— Ueber eine Methode zur Synthese der symmetrischen Dihalogenderivate des Benzophenons. Compt. rend. **137**, 710 [1903]; C.B. **1903**, II, 1441.
— Synthese der aromatischen Aldehyde. Compt. rend. **138**, 92 [1904]; C.B. **1904**, I, 509.
— Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Synthese von Phenolen. Bull. Soc. [3] **31**, 33 [1904]; C.B. **1904**, I, 519.
— Ueber eine allgemeine Methode zur Synthese der Aldehyde. Compt. rend. **138**, 700 [1904]; C.B. **1904**, I, 1077.
— Neue Methode zur Darstellung der Anilide. Compt. rend. **138**, 1427 [1904]; C.B. **1904**, II, 201.
Bouveault, L., Einwirkung des Sauerstoffs auf die Organohalogenmagnesiumverbindungen. Bull. Soc. [3] **29**, 1051; C.B. **1903**, II, 1437.
— Ueber den Hexahydrobenzaldehyd, das Hexahydroacetophenon und den korrespondierenden sekundären Alkohol. C.B. **1903**, II, 1437.
— Neue Methode zur Darstellung der Aldehyde. Compt. rend. **137**, 987 [1903]; C.B. **1904**, I, 256.
— Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die Halogenester der tertiären Alkohole. Compt. rend. **138**, 1108; C.B. **1904**, I, 1644.
Brühl, J. W., Neuere Versuche über Kampfokarbonsäure. Ber. **36**, 4272 [1903]; C.B. **1904**, I, 456.
— Metallorganische Synthesen der Acylkampfer. Ber. **37**, 761 [1904]; C.B. **1904**, I, 1083.
Bünzly, H. u. Decker, H., Ueber einige Ammoniumverbindungen: Synthese einer Oxydihydrobase. Ber. **37**, 575 [1904]; C.B. **1904**, I, 897.
— Ueber Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen. Ber. **37**, 2931 [1904].
Busch, M., Ueber das Verhalten magnesiumorganischer Verbindungen zu Benzylidenanilin. Ber. **37**, 2691 [1904].
Decker, H. u. Pschorr, R., Ueber die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cyklaminone. Ber. **37**, 3396 [1904].

Dilthey, W. u. Last, E., Ueber die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dikarbonsäuren. Ber. **37**, 2639 [1904].
— Berichtigungsnotiz. Ber. **37**, 3775 [1904].
— u. Eduardoff, F., Ueber die Darstellung von Phenylsiliziumverbindungen. Ber. **37**, 1139 [1904].
Dimroth, O., Synthesen mit Diazobenzolimid. Ber. **36**, 909 [1903]; C.B. **1903**, I, 973.
Ehrlich, P. u. Sachs, F., Die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Brommagnesiumdimethylanilin als Vorlesungsversuch. Ber. **36**, 4296 [1903]; C.B. **1904**, I, 378.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Trichlorisopropylalkohol. D.R.P. Kl. 12o Nr. 151545 vom 19./2. 1903. C.B. **1904**, I, 1586.
— Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Geraniolen. D.R.P. Kl. 12o Nr. 153120 vom 16./10. 1902. C.B. **1904**, II, 624.
— Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Geraniolen. C.B. **1904**, II, 1269.
— Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols. C.B. **1904**, II, 1355.
v. Fellenberg, Th., Zur Kenntnis der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd und Phoron. Ber. **37**, 3578 [1904].
Franke, A. u. Kohn, M., Ueber eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodids. Monatsh. f. Chem. **25**, 865; C.B. **1904**, II, 1106.
— — Die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf β-Oxyaldehyde und auf Ketonalkohole. Ber. **37**, 4730 [1904].
Freund, M., Zur Kenntnis des Kotarnins. Ber. **36**, 4257 [1903]; C.B. **1904**, I, 382.
— Versuche zur Herstellung von Alkaloiden der Isochinolinreihe. Ber. **37**, 3327 [1904].
— Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, welche sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten. Ber. **37**, 4667 [1904].
— u. Beck, H., Ueber eine Reihe neuer, vom Dihydroberberin sich herleitender Basen. Ber. **37**, 4673 [1904].
— — Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Kristallviolett. Ber. **37**, 4679 [1904].
Gattermann, L. u. Maffezoli, F., Ueber die Darstellung von Aldehyden aus Organomagnesiumverbindungen. Ber. **36**, 4152 [1903]; C.B. **1904**, I, 273.
Grignard, V., Ueber einige neue metallorganische Verbindungen des Magnesiums und deren Anwendung zur Synthese von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Compt. rend. **130**, 1322 [1900]; C.B. **1900**, II, 33.
— Wirkung der Ester der einbasischen Fettsäuren auf die gemischten organischen Magnesiumverbindungen. Compt. rend. **132**, 336 [1901]; C.B. **1901**, I, 612.
— Thèses „Sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur applications à des synthèses“ (L'Univ. de Lyon) 1901.
— Ueber die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **132**, 558 [1901]; C.B. **1901**, I, 820.
— Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Methylnaphtylketone. Bull. Soc. [3] **25**, 497 [1901]; C.B. **1901**, I, 1322.

Grignard, V., Ueber gemischte Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen von Säuren, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Annales de l'Université de Lyon. Neue Serie **1901.** H. 6. 1—116; C.B. **1901**, II, 623.

— Ueber gemischte Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen von Säuren, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 433; C.B. **1902**, I, 178.

— Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die β-Ketonsäureester. Compt. rend. **134**, 849 [1902]; C.B. **1902**, I, 1197.

— Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die Ketonsäureester. Compt. rend. **135**, 627 [1902]; C.B. **1902**, II, 1359.

— Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die Ketonsäureester. Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 548 [1903]; C.B. **1903**, I, 225.

— Einwirkung von Phosgen auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **136**, 815 [1903]; C.B. **1903**, I, 1077.

— Einwirkung des Aethyloxalylchlorids auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **136**, 1200; C.B. **1903**, II, 22. Bull. soc. [3] **29**, 948; C.B. **1903**, II, 1110.

— Ueber die Art der Spaltung der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Einwirkung des Aethylenoxyds. Compt. rend. **136**, 1260; C.B. **1903**, II, 105. Bull. soc. [3] **29**, 956; C.B. **1903**, II, 1110.

— Ueber den primären Phenyläthylalkohol. Bull. soc. [3] **29**, 953 [1903]; C.B. **1903**, II, 1117.

— Neues Verfahren zur Synthese der tertiären Alkohole mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **138**, 152 [1904]; C.B. **1904**, I, 577.

— Einwirkung von Magnesium und Organomagnesiumverbindungen auf Bromphenetol. Compt. rend. **138**, 1048 [1904]; C.B. **1904**, I, 1493.

— Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf ihre Carboxylderivate. Neue Methode zur Synthese der tertiären Alkohole. Bull. soc. [3] **31**, 751; C.B. **1904**, II, 303.

Haller, A. u. Guyot, A., Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthrachinon. Symmetrisches p-Dihydroxyl-p-diphenyldihydroanthracen. Compt. rend. **138**, 327 [1904]; C.B. **1904**, I, 814.

— Ueber das symmetrische p-Diphenylanthracen und Dihydro-p-diphenylanthracen. Compt. rend. **138**, 1251 [1904]; C.B. **1904**, II, 117.

Hamonet, J., Darstellung der Aether mit Hilfe der Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther R . O . CH_2X. Compt. rend. **138**, 813 [1904]; C.B. **1904**, I, 1195.

— Halogenäther $RO(CH_2)_nX$; ihre Magnesiumverbindungen $RO(CH_2)_nMgX$; neue Synthesen in der Reihe des Tetramethylens. Compt. rend. **138**, 975 [1904]; C.B. **1904**, I, 1400.

— Synthese des Pentamethylenglykols $HO(CH_2)_5OH$, des Pimelinsäurenitrils und der Pimelinsäure. Compt. rend. **139**, 65 [1904]; C.B. **1904**, II, 587.

Hell, C., Ueber eine einfache Bildung von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α-Methylstilben. Ber. **37**, 453 [1904]; C.B. **1904**, I, 949.

— u. Stockmeyer, H., Ueber Anisylphenylpropen. Ber. **37**, 225 [1904]; C.B. **1904**, I, 659.

Hell u. Bauer, H., Aromatische Propenverbindungen. III. Mitteilung. Diphenylpropen und Phenylmethylpropen. Ber. **37**, 230 [1904]; C.B. **1904**, I, 659.
— u. Wiegandt, F., Ueber Verbindungen der Stilbenreihe. II. Mitteilung. α-Phenylstilben und der Methylenäther des 3,4-Dioxystilbens. Ber. **37**, 1429 [1904]; C.B. **1904**, I, 1351.
— u. Hofmann, A., Ueber das 4-Methoxyphenyläthylkarbinol. Ber. **37**, 4188 [1904].
Henry, L., Ueber den Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3 . CHOH . CH_3$. Compt. rend. **138**, 205 [1904]; C.B. **1904**, I, 636.
Houben, J., Ueber die Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Allylbromid, eine neue Synthese der Vinylessigsäure. Ber. **36**, 2897 [1903]; C.B. **1903**, II, 825.
— Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. **36**, 3083 [1903]; C.B. **1903**, II, 989.
— Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Alkylmagnesiumhaloide. Ber. **36**, 3087 [1903]; C.B. **1903**, II, 1004.
— Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat. Ber. **37**, 488 [1904]; C.B. **1904**, I, 792.
— Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Laktone. I. Mitteilung. Ber. **37**, 489 [1904]; C.B. **1904**, I, 804.
— Die Uebertragung der Kolbeschen Salizylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge. Ber. **37**, 3978 [1904].
— u. Kesselkaul, Synthesen von Karbonsäuren. Ber. **35**, 2519 [1902]; C.B. **1902**, II, 434.
— — Synthesen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. **35**, 3695 [1902]; C.B. **1902**, II, 1458.
Kipping, F. St., Organische Siliziumderivate. Darstellung von Alkylsiliziumchloriden. Proceed. Chem. Soc. **20**, 15 [1904]; C.B. **1904**, I, 636.
Kling, A., Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf das Acetol und seine Ester. Compt. rend. **137**, 756 [1903]; C.B. **1903**, II, 1414.
— Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Acetol und dessen Ester. Bull. soc. [3] **31**, 16 [1904]; C.B. **1904**, I, 504.
Klages, A., Zur Kenntnis der Styrole. Ber. **35**, 2633 [1902]; C.B. **1902**, II, 584.
— Synthese arylierter Aethylenbenzole. Ber. **35**, 2646 [1902]; C.B. **1902**, II, 587.
— Ueber das Phenylbutadiën. Ber. **35**, 2649 [1902]; C.B. **1902**, II, 587.
— Zur Kenntnis der Styrole. III. Mitteilung. Ber. **35**, 3506 [1902]; C.B. **1902**, II, 1320.
— Ueber n-Propylbenzol. Ber. **36**, 621 [1903]; C.B. **1903**, I, 703.
— Zur Kenntnis der Styrole. Ber. **37**, 1721 [1904]; C.B. **1904**, I, 1515.
— Zur Kenntnis der Styrole. Ber. **37**, 2301 [1904].
— Ueber die Reduktion ungesättigter Phenoläther durch Natrium und Alkohol. Ber. **37**, 3987 [1904].
— u. Keil, Das Verhalten der Vinylgruppe bei der Reduktion. Aethylierte Benzole. Ber. **36**, 1632 [1903]; C.B. **1903**, II, 25.
— u. Eppelsheim, A., Ueber die Darstellung von Vinylphenoläthern und ihre Reduktion zu Derivaten der Aethylphenole. Ber. **36**, 3584 [1903]; C.B. **1903**, II, 1365.
— u. Sautter, R., Ueber optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe. Ber. **37**, 649 [1904]; C.B. **1904**, I, 937.

Klages, A. u. Heilmann, S., Arylierte Aethylene und ihre Reduktion zu Arylparaffinen. Ber. **37**, 1447 [1904]; C.B. **1904**, I, 1351.

Kohler, E. P., Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. Amer. Chem. Journ. **31**, 642 [1904]; C.B. **1904**, II, 444.

Konowaloff, M. J., Synthese von tertiären Alkoholen mittels magnesiumorganischer Verbindungen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 26 [1902]; C.B. **1902**, I, 1271.

— Synthese von Alkoholen mittels magnesium-organischer Verbindungen. II. Mitteilung. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 228 [1904]; C.B. **1904**, I, 1496

Malmgren, Signe, M., Synthesen in der Kampfergruppe mittels Magnesiumpulvers. Ber. **35**, 3910 [1902]; C.B. **1903**, I, 29.

— Synthesen in der Kampfergruppe mittels Magnesiumpulvers. Ber. **36**, 2608 [1903]; C.B. **1903**, II, 627.

Mameli, E., Einwirkung von Magnesiumjodmethylat auf das Piperonal. Gaz. chim. ital. **34**, I, 358; C.B. **1904**, II, 214.

— Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Piperonal. Neue Synthese des Isosafrols. Atti R. Acad. dei Linc. [5] 13, II, 315; C.B. **1904**, II, 1567.

Masson, H., Synthese tertiärer Alkohole der Fettreihe. Compt. rend. **132**. 485; C.B. **1901**, I, 725.

— Synthese einiger tertiärer Alkohole (II). Diphenylkarbinole. Compt. rend. **135**, 533 [1902]; C.B. **1902**, II, 1209.

Mc. Kenzie, Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden auf Benzoylameisensäurementhylester. Proceed. chem. Soc. **20**, 178; C.B. **1904**, II, 1304; **1905**, I, 86.

Meunier, L., Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die stickstoffhaltigen Körper. Compt. rend. **136**, 758; C.B. **1903**, I, 1024. Bull. soc. [3] **29**, 314; C.B. **1903**, I, 1219.

Meyer, R. J. u. Bertheim, A., Alkylverbindungen des Thalliums. Ber. **37**, 2051 [1904].

Moureu, Ch., Neue Reaktionen der Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **132**, 837 [1901]; C.B. **1901**, I, 1000.

Oddo, Giuseppe, Metallorganische Synthesen in der Kampfergruppe. Ber. **37**, 1569 [1904]; C.B. **1904**, I, 1442.

Oddo, Bernardo, Verbindung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen. Atti R. [5] **13**, II, 100 [1904]; C.B. **1904**, II, 836.

— Einwirkung von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid. Atti R. [5] **13**, II, 187; C.B. **1904**, II, 943.

— Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Nitrobenzol. Atti R. [5] **13**, II, 220; C.B. **1904**, II, 1113.

Pfeiffer, P. u. Schnurrmann, K., Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen. Ber. **37**, 319 [1904].

— u. Trusker, P., Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilberverbindungen. Ber. **37**, 1125 [1904].

— u. Heller, J., Ueber Monomethylzinnverbindungen. III. Ber. **37**, 4618 [1904].

— Heller, J. und Pietsch, H., Zur Darstellung der Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe. Ber. **37**, 4620 [1904].

Pickles, S. S. u. Weitzmann, Ch., Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid. Chemical News **90**, 2349 [1904].

Rainer, J., Ueber das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds. Monatsh. f. Chemie **25**, 1035 [1904].

Rosenheim, A. u. Singer, L., Die Darstellung von Alkylsulfinsäuren. Ber. **37** 2152 [1904].

Sabatier, P. u. Mailhe, A., Synthese verschiedener Alkohole aus der Reihe des Cyklohexans. Compt. rend. **139**, 343 [1904]; C.B. **1904**, II, 704.

Sachs, F. u. Lövy, H., Ueber das Verhalten von Senfölen gegen magnesiumorganische Verbindungen. Ber. **36**, 585 [1903]; C.B. **1903**, I, 829.

— — Ueber magnesiumorganische Verbindungen. II. Einwirkung auf Phosgen. Ber. **36**, 1588 [1903]; C.B. **1903**, II, 111.

— — Berichtigung über Tribenzylkarbinol. Ber. **36**, 3236 [1903]; C.B. **1903**, II, 950.

— — Ueber die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitrile. II. Ber. **37**, 874 [1904]; C.B. **1904**, I, 1003.

— u. Ludwig, A., Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Ptalimide. Ber. **37**, 385 [1904]; C.B. **1904**, I, 669.

— u. Steinert, P., Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. Ber. **37**, 1733 [1904]; C.B. **1904**, I, 1598.

— u. Sachs, Ludwig, Das Verhalten tertiärer Amine gegen magnesiumorganische Verbindungen. Ber. **37**, 3088 [1904].

— v. Wolff, F. u. Ludwig, A., Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Saccharine. Ber. **37**, 3252 [1904].

— u. Thonet, R., Ueber Oxyfuchsone. Ber. **37**, 3327 [1904].

Sand, J. u. Singer, F., Merkuriverbindungen aus Terpineol und Dimethylheptenol. Ber. **35**, 3170 [1902]; C.B. **1902**, II, 1202.

— — Stickoxyd und das Grignardsche Reagens. Ann. d. Chem. **329**, 190 [1903]; C.B. **1903**, II, 1414.

Sauvage, R., Einwirkung der Phosphorchloride auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Reihe. Compt. rend. **139**, 674 [1904].

Schröter, G., Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid. Ber. **36**, 3005 [1903]; C.B. **1903**, II, 950.

— β-Methylzimtsäure. Ber. **37**, 1090 [1904]; C.B. 1904, I, 1261.

Störmer, R. u. Simon, M. Ueber geometrische Isomerie bei Derivaten des Diphenyläthylens. Ber. **37**, 4163 [1904].

Sudborough, J. J. u. Hibbert, H., Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine. Vorläufige Mitteilung. Proceed. Chem. Soc. **20**, 165; C.B. **1904**, II, 415.

— — u. Beard, S. H., Additionsprodukte von wasserfreiem Magnesiumbromid mit organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Proceed. Chem. Soc. **20**, 165 [1904]; C.B. **1904**, II, 421.

Taboury, F., Einwirkung von Schwefel und Selen auf Phenyl- und α-Naphtylmagnesiumbromid. Bull. Soc. [3] **29**, 761 [1903]; C.B. **1903**, II, 620.

— Einwirkung von Schwefel und Selen auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen, im Kern mono- und dihalogensubstituierten Kohlenwasserstoffe. Compt. rend. **138**, 982. Bull. Soc. [3] **31**, 646; C.B. **1904**, I, 1413.

Taboury, F., Ueber einige gemischte Phenylsulfide. Bull. Soc. [3] **31**, 1183 [1904]; C.B. **1905**, I, 80.

Thiele u. Ballhorn, Ueber einen chinoiden Kohlenwasserstoff. Ber. **37**, 1463 [1904]; C.B. **1904**, I, 1341.

Tiffeneau, M., Ueber zwei isomere β-Methylzimtsäuren. Compt. rend. **138**, 985; C.B. **1904**, I, 1439.

— Synthese von Esdragol und aromatischen Derivaten mit ungesättigter Seitenkette. Compt. rend. **139**, 481; C.B. **1904**, II, 1038.

Tissier u. Grignard, V., Wirkung der Säurechloride und Säureanhydride auf die Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **132**, 683 [1901]; C.B. **1901**, I, 930.

— — Ueber die Organometallverbindungen des Magnesiums. Compt. rend. **132**, 835 [1901]; C.B. **1901**, I, 999.

— — Ueber die aromatischen Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **132**, 1182 [1901]; C.B. **1901**, I, 1357.

— — Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Trioxymethylen. Synthese von primären Alkoholen. Compt. rend. **134**, 107 [1902]; C.B. **1902**, I, 414.

Tschelinzeff, W., Ueber die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Ber. **37**, 2081 [1904]; C.B. **1904**, II, 181.

— Ueber die Einwirkung von Isopropyljodid auf Magnesium. Journ. russ. phys. chem. Ges. **36**, 549 [1904]; C.B. **1904**, II, 183.

— Die Theorie der Grignardschen Reaktion und eine neue Darstellungsmethode der magnesiumorganischen Verbindungen. Ber. **37**, 4534 [1904].

Tschitschibabin, A. E., Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde. Ber. **37**, 186 [1904]; C.B. **1904**, I, 637.

— Ueber Hexahydro-m-toluylaldehyd. Ber. **37**, 850 [1904]; C.B. **1904**, I, 1145.

Tschugajeff, L., Magnesiumorganische Verbindungen als Reagens auf die Hydroxylgruppe. Ber. **35**, 3912 [1902]; C.B. **1903**, I, 14.

Ullmann, F. u. Münzhuber, A., Ueber die Herstellung von Tetraphenylmethan. Ber. **36**, 404 [1903]; C.B. **1903**, I, 585.

— u. v. Wurstemberger, R., Ueber Derivate des Biphenylendiphenylmethans. Ber. **37**, 73 [1904]; C.B. **1904**, I, 518.

— u. Schläpfer, Ueber Derivate des Hexaphenyl-p-xylols. Ber. **37**, 2001 [1904].

— u. Gadient, E., Ueber 9-Diphenylxanthen. Ber. **37**, 2367 [1904].

Valeur, A., Einwirkung der Ester zweibasischer Säuren auf Organometallverbindungen. Compt. rend. **132**, 833; C.B. **1901**, I, 999.

— Ueber das Tetraphenylbutandiol und seine Dehydratationsprodukte. Compt. rend. **136**, 694 [1903]; C.B. **1903**, I, 967.

— Ueber das Tetraphenylbutandiol und seine Dehydratationsprodukte. Bull. soc. [3] **29**, 683; C.B. **1903**, II, 566.

Wagner, G., Moycho, St. u. Zienkowski, Fr., Zur Kenntnis des Kamphens. Ber. **37**, 1032 [1904].

Weigert, F., Ueber organische Synthesen mittels Kohlenoxysulfid. I. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf magnesiumorganische Verbindungen. Ber. **36**, 1007 [1903]; C.B. **1903**, I, 1077.

Werner, A., Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. **36**, 3618 [1903]; C.B. **1903**, II, 1324.

Werner, A. u. Zilkens, F., Ueber eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen. Ber. **36**, 2116 [1903]; C.B. **1903**, II, 349.
— u. Grob, 9,10 Diphenylphenanthren, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen. Ber. **37**, 2887 [1904].
Wieland, H., Ueber die Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf organische Magnesiumverbindungen. Ber. **36**, 2315 [1903]; C.B. **1903**, II, 422.
Wuyts, H. u. Cosyns, G., Einwirkung von Schwefel auf die Organomagnesiumverbindungen. Bull. soc. [3] **29**, 689 [1904].
Zelinsky, N., Ueber die Synthese der zyklischen tertiären Alkohole mit Hilfe von Magnesiumhalogenalkylen. Ber. **34**, 2877 [1901]; C.B. **1901**, II, 987.
— Ein Beitrag zur Kenntnis der Synthese von zyklischen tertiären Alkoholen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. **34**, 3950 [1901]; C.B. **1902**, I, 115.
— Ueber das Verhalten von Diketonen zu magnesiumorganischen Verbindungen. Ber. **35**, 2138 [1902]; C.B. **1902**, II, 278.
— Ueber eine direkte Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt zyklischer Polymethylenkarbonsäuren. Ber. **35**, 2687 [1902]; C.B. **1902**, II, 590.
— Synthese der Benzoesäure und der α-Toluylsäure als Vorlesungsversuch. Ber. **35**, 2692 [1902]; C.B. **1902**, II, 581.
— Ueber die Synthese der Menthankarbonsäure und der Kampfankarbonsäure. Ber. **35**, 4415 [1902]; C.B. **1903**, I, 330.
— Ueber eine neue Synthese der Kampfokarbonsäure. Ber. **36**, 208 [1903]; C.B, **1903**, I, 514.
— Darstellung von Fettsäuren aus Erdölkohlenwasserstoffen. Naphta; Seifensiederzeitung **30**, 273; C.B. **1903**, I, 1134.
— Einige Daten über die chemische Rolle der Katalysatoren. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 399; C.B. **1903**, II, 277.
— Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren aus Rohnaphta bezw. deren Fraktionen. D.R.P. Nr. 151880, Kl. 12o vom 24./5. 1904; C.B. **1904**, II, 70.
— u. Gutt, J., Ersatz von Zinkstaub durch Magnesium bei einigen synthetischen Versuchen. Ber. **35**, 2140 [1902]; C.B. **1902**, II, 278.
— u. Moser, A., Ueber Ringschließung mittels magnesiumorganischer Verbindungen. — Eine Totalsynthese des Methylcyklopentans. Ber. **35**, 2684 [1902]: C.B. **1902**, II, 590.

Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904.

Von

Dr. **Walter Vieweg**, Berlin,
Mitglied der internationalen Jury in St. Louis.

A. Einleitung.

Programm der Weltausstellung in St. Louis. Während die Pariser Weltausstellung von 1900 einen retrospektiven Charakter hatte, war das Programm der Louisiana-Purchase-Exposition, Prozesse zu zeigen, nicht nur Fabrikate, und das Unterrichtswesen besonders ausführlich zur Anschauung zu bringen. Da die Vorführungen der Fabrikationen einen großen Platz einnehmen, war es auch richtig, der Ausstellung einen größeren Raum zur Verfügung zu stellen, als allen bisherigen, die sich andere Aufgaben stellten. Das Areal war 4mal größer als das in Paris und zu groß für einen, der die Gesamtausstellung studieren wollte. Auch war, wie leicht erklärlich, das Programm der Fabrikationsdarbietung nicht streng innegehalten worden.

Immerhin hatten England und Amerika versucht, sich dem Programm anzuschließen, indem in der chemischen Ausstellung England die Darstellung des flüssigen Wasserstoffs und Amerika die Art der Ausführung von Butteranalysen und Herstellung von Parfüms vorführten.

Es liegt auf der Hand, daß dadurch nur ein sehr unvollständiges Bild der überhaupt in Betracht kommenden Prozesse gegeben wurde.

Vollständig wurde der gegenwärtige Stand der reinen und angewandten Chemie durch die deutsche Ausstellung erläutert, welche alles in Präparaten und Apparaten wiedergab. Durch diese Mittel der Erklärung wirkten im übrigen auch die anderen Staaten.

Aufstellung der chemischen Ausstellungen. Nach dem offiziellen Ausstellungskatalog sind Chemie und Pharmazie in die Ab-

teilung der freien Künste gestellt worden. Dieser Gruppe waren auch Parfüms, Feuerwerkskörper und Asphalte unterstellt, während man die Ausstellung der Standard Oil Company und die der Solvaywerke, ferner viele Ausstellungen von Kupfer- und Nickelsalzen in dem Gebäude für Metallurgie verteilt hatte. Die deutsche technisch-chemische Ausstellung hatte im Liberal-Arts-Building einen Platz gefunden, während die wissenschaftliche aus Platzmangel im Elektrizitätsgebäude untergebracht werden mußte.

Die Länder England, Frankreich und Deutschland hatten Sammelausstellungen veranstaltet. Im Stil übereinstimmende Vitrinen und Abgrenzungen hoben diese Ausstellungen aus dem Ganzen heraus, so daß es ein leichtes war, sie einzeln zu studieren. Die Amerikaner hatten ihre Vorführung der Industrie in verschiedenen Gebäuden verteilt. Es war schwer, sich davon einen Gesamtüberblick zu verschaffen. Von anderen Sammelausstellungen seien die von Mexiko und Brasilien besonders erwähnt, weil sie nach einheitlichem Gesichtspunkt geordnet waren.

Kataloge. Die Pfadfinder der Besucher sind die Kataloge. Während der offizielle Katalog mit seiner alphabetischen Ordnung nur aufzählte, verdient der englische Katalog besonders erwähnt zu werden. Er ist von Walter F. Reid verfaßt worden und erinnert an die klassische Form der Kataloge, die aus Aug. W. Hofmanns Feder hervorgingen. Jeder chemischen Spezialindustrie ist ein besonderes Kapitel gewidmet worden, das die geschichtliche Entwicklung dieser und den Anteil der Engländer daran beleuchtet. Das Buch enthält außerdem viel statistisches Material und wird im folgenden häufig zitiert werden.

Einen Sonderkatalog hatte auch Deutschland herausgegeben, der die in Kammern eingeteilte Ausstellung erklärte und der die einzelnen Stücke aufzählte. Im großen deutschen, amtlichen Katalog stand ein Artikel über wissenschaftliche Chemie in Deutschland von Harries und über deutsche chemische Industrie von Witt.

Fortschritte. Wenn der Gesamteindruck dieser Weltausstellung ein großer genannt werden muß, so ist der Umstand daran schuld, daß fast alle Völker der Erde sich hier in einen unblutigen Konkurrenzkampf eingelassen hatten, der von dem Fortschreiten der Zivilisation kündete, die unsere Erde umspannt.

Wie alle übrigen Ausstellungen, so hatte auch die in St. Louis etwas ganz Hervorragendes.

Die Ausstellung in London 1862 stand im Zeichen der neugegründeten Anilinfarbenindustrie. Auf der Pariser Ausstellung von 1867 wurde die Solvaysche Erfindung des Ammoniaksodaprozesses mit der bronzenen, 1873 in Wien mit der goldenen Medaille prämiiert. In Wien wurde auch der synthetische Krappfarbstoff, das Alizarin, bewundert. Chicago tat im Jahre 1893 den ungeheuren Umfang der Petroleumindustrie dar. Die Pariser Ausstellung von 1900 zeigte, daß der künstliche Indigo den natürlichen im größten Maßstabe schon ersetzt hatte. Auf der diesjährigen Ausstellung in St. Louis konnte festgestellt werden, wie der vor 30 Jahren entdeckte Schwefeltrioxydkontaktprozeß beginnt, eine Umwälzung der Säureindustrie herbeizuführen und seinen Siegeseinzug in die Technik zu halten. Denn er ist in den letzten Jahren auf eine sichere Basis gestellt worden, indem man die Ausbeute der theoretischen gleich zu machen lernte.

Vieles, was auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 vorgetragen worden war, wurde in St. Louis in Gestalt von Apparaten und Stoffen gezeigt; es repräsentierte den Fortschritt unserer Wissenschaft. Es wird auch infolgedessen öfter auf jenen Kongreßbericht zurückgegriffen, der soeben [1]) erschienen ist. In der englischen Sektion waren es die seltenen Gase Ramsays und die Verflüssigung des Wasserstoffes, die Aufsehen erregten.

In Frankreich interessierten besonders die Radiumvorführungen und die Arbeiten Gauthiers über den Nachweis von Arsen in tierischen und pflanzlichen Geweben, und Fourneaus Stovain, ein synthetischer Ersatz für Kokaïn.

In Deutschlands Ausstellung wurden dem schwer schmelzbaren Glas von Heraeus, dem elektrischen Verbrennungsofen, ferner den kolloidalen Edelmetallen, der Synthese des künstlichen Kampfers, der enzymatischen Fettspaltung berechtigtes Interesse geschenkt.

Verhältnis der einzelnen Ausstellungen zueinander. Wenn im allgemeinen Ausstellungen veranstaltet werden, damit die entsprechenden Leistungen der einzelnen Länder miteinander verglichen werden können, so befand man sich in St. Louis einigermaßen in Verlegenheit.

Denn während Deutschland vor allem eine rein wissenschaftliche Ausstellung veranstaltet hatte, überwogen in der französischen Abteilung die pharmazeutischen Präparate. England hatte ziemlich voll-

[1]) Januar 1905.

ständig seine chemische Großindustrie zur Anschauung gebracht. Die Vereinigten Staaten zeigten im wesentlichen elektrochemische Industrie, technische Gase, Asphalt, Parfüms und pharmazeutische Großindustrie. Wo sich aus dem im allgemeinen heterogenen Material Vergleichbares ergibt, sollen in diesem Berichte die Leistungen der Völker einander gegenübergestellt werden. Im übrigen aber werden die Darbietungen nach ihrer räumlichen Aufstellung, also auf nationaler Grundlage betrachtet.

Die Erwartung, daß bei einer internationalen Weltausstellung das Ausstellungsland die vollständigste Ausstellung bringe, ist schon um dessentwillen berechtigt, weil es am wenigsten Transport- und keine Zollschwierigkeiten hat. Paris 1900 entsprach diesen Erwartungen, ebenso wie seinerzeit Chicago, London, Wien u. s. w. In St. Louis dagegen fehlte die chemische Industrie des amerikanischen Ostens fast ganz, wenn es auch viele Ueberraschungen aus der chemischen Industrie am Mississippi brachte.

Außerdem wurde aber noch ein eigenartiges und fesselndes Bild durch den internationalen Gelehrtenkongreß geboten, der auf dem Ausstellungsterrain stattfand und der den Versuch machte, die in Einzeldisziplinen zersplitterte Wissenschaft wieder zu einem Ganzen zusammenzufügen: Henri Moissan sprach über Mineralchemie und ihre Beziehungen zu den anderen Naturwissenschaften, Sir William Ramsay hielt einen Vortrag über die Probleme der anorganischen Chemie. Die Probleme der organischen Chemie erörterte William A. Noyes, die der physiologischen Chemie H. Chittenden. J. H. van t'Hoff gab einen geschichtlichen Ueberblick über die physikalische Chemie [1].

B. Die wissenschaftlichen Ausstellungen.

Während es in Paris die Deutschen und Franzosen unternommen hatten, Geschichte zur Anschauung zu bringen, indem sie Erinnerungen an ihre großen Gelehrten zur allgemeinen Anschauung brachten, unternahmen es hier wiederum die Deutschen und außerdem die Engländer.

I. England.

Altertümer: Vier große und reichhaltige Sammlungen von uralten Apothekermörsern aus Glockenmetall und Bronze enthielten

[1] Näheres vergl. Chemische Zeitschrift **1904**, 766.

solche aus Zeiten, in denen Amerika noch nicht entdeckt war. Herr Daniel Davison, der die größte derartige Sammlung besitzt, hatte Mörser aus dem 13. bis 18. Jahrhundert ausgestellt, welche sowohl in Haushaltungen wie in Apotheken gebraucht wurden, wo sie vor Erfindung der Handmühlen von größter Wichtigkeit waren. Ihr hoher Wert geht daraus hervor, daß sie sogar in Testamenten voriger Jahrhunderte erwähnt werden. Die Sammlung des Herrn W. H. Francis, London, enthielt einen Mörser mit arabischen Zeichen. Das alte Drogengeschäft Hooper & Co. legte unter Glas ein Hauptbuch aus, das aus dem Jahre 1760 herrührte.

Die alchymistischen Laboratorien, deren Inhaber im Mittelalter als mit geheimen Kräften begabt galten, und die als Hexenmeister gemieden wurden, sind ein beliebter Gegenstand der Maler gewesen. David Teniers hat allein 9 gemalt. Fräulein M. A. Newlands hatte 17 Photographien aller alchymistischen Bilder gesendet, die es als Gemälde oder Radierungen gibt.

Pharmazie. Der britische Katalog gibt bei Betrachtung der pharmazeutischen Altertümer einen sehr interessanten Einblick in die Pharmazie Englands [1]). Sie ist seit 300 Jahren staatlich anerkannt. Das erste Arzneibuch stammt aus dem Jahre 1522, es war: Dispensatory of Valerius Cordus. Auf die Geheimniskrämerei, die Medikamente aus 100 Ingredienzien und mehr mischte, folgte 1746 die medizinische Präparatenkunde. Eine einheitliche englische Pharmakopoeia entstand aber erst 1864. Man erkannte den wirksamen Bestandteil einer Droge und suchte ihn daraus zu extrahieren. In dem Maße, wie sich die Chemie entwickelte, ging man zur Synthese der Heilmittel über. W. H. Perkin entdeckte nach dem britischen Katalog bei seinem Versuche, Chinin synthetisch darzustellen, den ersten künstlichen Farbstoff, das Mauveïn.

Der Anteil, den England an der modernen Entwicklung der Pharmazie hat, ist die Erfindung des Londoner Chemikers Brockenden, Medizin in gepreßte Form zu bringen, ferner die Antisepsis Listers, der zuerst die desinfizierende Wirkung der Karbolsäure erkannte. Simpson-Edinburgh führte 1847 Chloroform, das von Liebig und Soubeiran entdeckt war, als Anästhetikum ein. Dadurch aber wurde erst die moderne Chirurgie möglich. In neuer Zeit werden die Alkaloide Koffeïn, Kokaïn und Nikotin auch in Großbritannien her-

[1]) Britischer Katalog S. 119.

gestellt. Tee und Tabak werden dazu steuerfrei eingeführt, nachdem sie mit Petroleum denaturiert wurden. Die Fabrikation des Kokaïns liegt in den Händen eines Syndikates, welches das an Ort und Stelle aus den Kokablättern gewonnene Rohmaterial ins Land bringt.

Organische Chemie. Die wissenschaftliche Ausstellung der britischen Abteilung war größer, als der Berichterstatter der Zeitschrift für chemische Industrie annimmt. Es hatten sich mehrere Universitäten daran beteiligt. Das Owens College in Manchester brachte historische Präparate, welche die Arbeiten von Sir H. E. Roscoe über Vanadium, die Schorlemmers über Aurin und über Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum darstellten, dann war Sir Edward Franklands Glasröhre zur Bereitung von Zinkäthyl zu sehen, das in der synthetischen Chemie zur Bildung sekundärer Alkohole dient. Prof. J. Emerson Reynolds Arbeiten sollten die wissenschaftlichen Arbeiten am Trinity College in Dublin versinnbildlichen. Das berühmte Gegenstück zum Harnstoff, das Thiocarbamid, eröffnete die Reihe. Es wird, wie der Katalog anführte, außer in der Photographie zur Herstellung der durchsichtigen Visierspiegel an Gewehren und Geschützen gebraucht. Die anderen Reynoldschen Präparate stammen aus der Siliciumchemie. Die mit $SiBr_4$ gekuppelten Verbindungen zeigen hohe Viskosität. Die Arbeiten des Organikers Tilden standen unter denen des Royal College of science, London. Sie wiesen auf die erfolgreiche Anwendung des Nitrosylchlorides zur Isolierung chemischer Individuen aus ätherischen Oelen hin.

Die Verbindung, welche die viel umstrittene Frage nach der 4-Wertigkeit des Sauerstoffes bewies, wurde von Prof. J. Norman Collie in dem Oxonium, dem salzsauren Dimethylpyron, vorgestellt.

Gase. Die Geschichte der Gase ist eng mit den Namen englischer Forscher wie Priestley, Faraday, Cavendish verknüpft.

Den Ruf der Engländer, Gaschemiker zu sein, haben Dewar, Hampson, Ramsay, Rayleigh und Travers von neuem bestätigt. In der so viel durchforschten Luft entdeckten Ramsay und Rayleigh 1884 das indifferente Argon, 1895 wurde Helium gefunden, das sich nicht einmal bei der Temperatur des festen Wasserstoffes (14° A. T.) verflüssigen läßt. 1898 entdeckten Sir W. Ramsay und M. W. Travers die Gase Krypton, Neon, Xenon, von denen sich auch das Neon nicht verflüssigen ließ. Wie Sir W. Ramsay zu den Entdeckungen kam, geht aus dem Vortrag hervor, den er auf dem Kongreß in

St. Louis 1904 hielt[1]): Nachdem Lord Rayleigh die Entdeckung gemacht hatte, daß atmosphärischer Stickstoff dichter als chemischer Stickstoff sei, las Ramsay die berühmte Veröffentlichung Cavendishs über die Verbindung des Stickstoffes mit dem Sauerstoff der Luft durch Elektrizität nach. Er stieß dabei auf die Randbemerkung: „look into this", die er vor 10 Jahren bei dem Studium dieses Artikels gemacht hatte, als er selbst über die Vereinigung des Stickstoffs mit Wasserstoff arbeiten ließ. Indem er nun jetzt das verfolgte, was ihm seinerzeit aufgefallen war, kam er zu seiner großen Entdeckung, die er füglich schon damals hätte machen können.

Die Stellung, welche Ramsay den neuen Elementen im periodischen System gewiesen hatte, geht aus folgender Tabelle hervor, die gleichzeitig dem Wasserstoff einen Platz anweist, der in alten Tafeln ganz isoliert dastand.

Tabelle der inaktiven Elemente nach ihrer Stellung im periodischen System. (Nach dem britischen Katalog S. 169.)

Wasserstoff	Helium	Lithium	Beryllium
1	4	7	9
Fluor	Neon	Natrium	Magnesium
19	20	23	24
Chlor	Argon	Kalium	Calcium
35,5	40	39	40
Brom	Krypton	Rubidium	Strontium
80	82	85	87
Jod	Xenon	Caesium	Baryum
127	128	133	137

Die englische Ausstellung enthielt Vakuumröhrchen von Ramsay und Travers, mit den atmosphärischen Gasen gefüllt: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon.

Die andere Anziehung der englischen Ausstellung war die: Low-Temperature Research Exhibit. Die Anlage, die nach den Angaben von Prof. James Dewar, London, gebaut war, hatte in einem eigenen Pavillon Platz gefunden. Die Vorführung der Verflüssigung von Wasserstoff sollte ein Denkmal sein für die Forschertätigkeit, die in Großbritannien seit der Verflüssigung des Chlores bis zur Verflüssigung des Wasserstoffes so erfolgreich am Werke war. Eng damit verknüpft

[1]) The present problems of inorganic chemistry. Aus: The popular science monthly, Harrison, U.S.A., **1904**, 33 ff.

waren die Arbeiten Faradays über Verflüssigung der Gase (1827), dann die Experimente von Joule und Thomson über den Wärmeeffekt bei der Ausdehnung der Gase, die Lehre von der kritischen Temperatur von Andrews und die Vorstellung des absoluten Nullpunktes von Lord Kelvin. In der Anlage der Ausstellung, wo die Verflüssigung der Gase vorgeführt wurde, zeigte man einmal Verflüssigung der Luft, dann die des Wasserstoffes. Die Luft wurde zunächst durch ein System, in dem sich flüssige Kohlensäure befand, auf -70^0 abgekühlt; die mit 200 Atmosphären zusammengepreßte, gekühlte Luft nahm durch Ausdehnung die Temperatur -190^0 an und wurde flüssig. Die Verflüssigung der Luft geschieht auch nach der Linde-Hampsonschen Methode ohne künstliche Kühlung, wonach man zusammengepreßte, durch eine Kupferschlange gehende Luft sich ausdehnen und dann außen um die durch Gasausdehnung gekühlte Schlange den Rückweg antreten läßt.

Joule und Thompson wiesen schon vor 50 Jahren nach, daß Luft, Sauerstoff etc. bei freier Expansion sich abkühlten, Wasserstoff aber wärmer würde. Die Linde-Hampsonsche Methode könnte also bei seiner Verflüssigung nicht angewendet werden. Erst wenn Wasserstoff vorher auf mindestens $-80{,}5^0$ gebracht ist (Olszewski), wird er bei freier Expansion weiter abgekühlt.

Der Apparat von Travers, dessen Diagrammzeichnung ausgestellt war und dessen Beschreibung einem Vortrag Travers'[1]) entnommen ist, bezweckt, daß der komprimierte Wasserstoff zunächst durch flüssige Luft auf -185^0, dann durch flüssige Luft, die unter einem Vakuum von 100 mm steht, auf -200^0 abgekühlt wird. Schließlich läßt man den gekühlten Wasserstoff sich ausdehnen, wobei er flüssig wird. In der britischen Ausstellung wurde Wasserstoff verflüssigt, der aus Zink und Salzsäure hergestellt und besonders gereinigt und chemisch rein war, denn im Wasserstoff darf nicht einmal $^1/_{10}$ % Luft sein, sonst treten beim Verflüssigen ernste Störungen ein. Der Siedepunkt der zur Abkühlung des Wasserstoffes bestimmten flüssigen Luft wird durch Sieden im Vakuum auf -205^0 erniedrigt. Der flüssige Wasserstoff ist eine klare, außerordentlich leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,06 spez. Gew. Indem man den auf -205^0 abgekühlten Wasserstoff, der unter den Druck von 200 Atmosphären gebracht wird, sich plötzlich durch Aufheben des Druckes ausdehnen läßt, verflüssigt sich ein Teil, der andere kehrt zum Kompressor

[1]) The Liquefaction of Hydrogen. Berliner Kongreßber. **1**, 793.

zurück. Die Apparatur gibt in kurzer Zeit 2 bis 3 l Wasserstoffgas und viele Liter flüssiger Luft in einer Stunde. Die Beschreibung weist darauf hin, daß die Kompressoren und Pumpen ganz besonders exakt und präzis gearbeitet sein müssen und daß eine große Sorgfalt auf die Wärmeisolation verwendet werden muß.

Dewar war der erste, der flüssigen Wasserstoff im Jahre 1898 herstellte. Er hielt die Konstruktion eines diesem Zwecke dienenden Apparates anfangs geheim [1]).

Es ist wohl natürlich, daß eine wissenschaftliche Ausstellung für die große Menge wenig Interesse hat.

Wie man nun das Publikum für Wissenschaften doch interessieren konnte, das zeigten die populär-wissenschaftlichen Vorlesungen mit Demonstrationen, welche die Engländer über ihren flüssigen Wasserstoff veranstalteten. Darin liegt vielleicht ein Fingerzeig, wie künftige wissenschaftliche Ausstellungen zu arrangieren wären. Allerdings hat der flüssige Wasserstoff Eigenschaften, die ganz besonders glänzende Experimente gestatten. Es verdienen zwei erwähnt zu werden.

1. Wird der unter Atmosphärendruck bei -252^0 (21^0 A. T.) siedende Wasserstoff unter Vakuum gebracht, so erstarrt die Flüssigkeit zu weißer Masse. Die Temperatur des festen Wasserstoffes ist nur noch $14{,}1^0$ vom absoluten Nullpunkt entfernt.

2. Eine mit Hahn versehene, auf der anderen Seite verschlossene Glasröhre, in die Platindrähte eingesetzt sind, wird in flüssigen Wasserstoff getaucht. Die Luft im Rohr wird flüssig, das Vakuum darüber ist so stark, daß ein Induktionsstrom die grüne Lichterscheinung der Kathodenlichtröhren zeigt.

Eine praktische Anwendung der flüssigen Luft zeigte das Listerinstitut in London. Zur Gewinnung intrazellularer Toxine [2]) ließen Dr. Marfaryen und Rowland die Zellen durch flüssige Luft gefrieren, diese lassen sich dann durch Reiben im Mörser direkt öffnen. Die Forscher behaupten, auf diese Weise das Plasma mehr zu schonen, als bei dem Buchnerschen Preßverfahren mit Sand.

Hier ist Gelegenheit zum Vergleich. Denn auch in den Vereinigten Staaten, in Washington wird flüssige Luft hergestellt. Es wurde versucht, eine praktische Verwendung der verflüssigten Luft zu finden. Die Anlage in Washington reichert durch allmähliche,

[1]) Morrs. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, Uebersetzung **1905**, 202. Wegen eines Prioritätsstreits zwischen Hampson und Dewar vergl. The journal of the society of chemical industry, May 31, **1898**, 421.

[2]) Zentralblatt f. Bakteriologie **1903**, 618—623, 765—771.

fraktionierte Destillation der flüssigen Luft den Bestand an Sauerstoff an, dieser wird in einen großen Behälter gebracht, wo er wieder gasförmig wird, um dann in Zylinder gepreßt und in den Handel gebracht zu werden [1]). Andere industrielle Anlagen finden sich in Los Angeles, Kalifornien und in New-York City.

Spektra. Prof. Hartley vom Royal College in Dublin führt eine Reihe von Photographien der Spektra vor. Es waren die Negative von Absorptions- und Emmisonsspektren, welche die Brauchbarkeit der photographischen Analyse nachwiesen. Herr Baly, London, zeigte sein berühmtes Eisenspektrum, welches 4,5 Fuß lang ist. 1 mm Entfernung entspricht einem Wellenlängenunterschiede von 2,6 Angström-Einheiten (= $^1/_{10\,000\,000}$ mm).

Originelle Apparate zur quantitativen Messung von Licht und Farbe hatte Joseph W. Lovibond, Salisbury, England, konstruiert. Sie dienen wissenschaftlichen wie technischen Zwecken und vergleichen die zu untersuchenden Farben mit gefärbten Normalgläsern, die nach Lovibond sich besser als Lösungen eignen. Es wurde von Rot, Gelb und Blau ausgegangen, durch deren Kombination alle anderen Farben erzeugt werden können. Für jede Farbe war eine Skala von 0,1—20 Einheiten in verschiedenen Gläsern aufgestellt worden. Die willkürlich gewählten Einheiten der Intensitäten stimmten bei den verschiedenen Farben überein, was dadurch geprüft wurde, daß die entsprechenden Platten von Gelb, Rot und Blau aufeinander gelegt das Licht vollständig absorbierten, wenn sie von gleicher Intensität waren.

Die Farbenintensitäten wurden nach 1%igen Lösungen von Kupfersulfat, Nickelsulfat und Kaliumbichromat eingestellt.

Alles genommen ist die englische wissenschaftliche Ausstellung wohl geeignet, zu beweisen, daß in dem vereinigten Königreich die chemische Wissenschaft eine hervorragende Pflegstätte hat. Vor allem aber besitzt es den Gelehrten, der den seltenen Erfolg hatte, fünf neue Elemente zu entdecken.

II. Frankreich.

Die Franzosen hatten sich eine besondere Aufgabe gestellt, nämlich die Fortschritte seit der letzten Ausstellung zu bringen. Nach diesem Gesichtspunkt war die wissenschaftliche Ausstellung der chemischen Gesellschaft von Paris veranstaltet.

---

[1]) Foster, Liquid air; Berliner Kongreßber. **1903**, 771. Auch die Markt- und Kühlhallen-Gesellschaft in Berlin erzeugt auf diese Weise Sauerstoff.

Wissenschaftliche Arbeiten. In einer großen Glasvitrine waren die Belegpräparate aller der Arbeiten zusammengestellt, die seit 1900 von Mitgliedern der Gesellschaft geliefert worden waren. Diese zeigten eine auffällig starke Betonung des organischen Teils der Chemie, obgleich doch ein Anorganiker von der Bedeutung eines Moissan eine eigene Schule begründet hatte.

Die ausgestellten Metallhydrüre zeigten, mit welchem großen Erfolge Moissan arbeitet. Armand Gauthier schlägt gewissermaßen die Brücke über die beiden Teile der Chemie, indem er den Nachweis führte, daß Arsen in organischen Gebilden in Muskeln, Milch, Eier, Fischen, im Bier und Wein u. s. w. ein normaler Bestand ist.

Eine der interessantesten und fruchtbarsten Reaktionen, die in der letzten Zeit aufgefunden wurde, ist die von Grignard. Sie besteht in der Einwirkung von organischen Magnesiumhalogenverbindungen bei Gegenwart von Aether auf Aldehyde, Ketone, Ester, Säureanhydride der aromatischen und der aliphatischen Reihe. Diese Reaktionen führen zu sekundären und tertiären Alkoholen. Um den Chemismus der neuen Synthesen zu erläutern, sei die Bildung eines der ausgestellten Körper, nämlich des Phenylpropylkarbinols in Gleichungen vorgeführt:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 . CHO + MgJ . C_3H_7 = C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ C_3H_7 \\ OMgJ \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ C_3H_7 \\ OMgJ \end{cases} + H_2O = MgJOH + C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ C_3H_7 \\ OH. \end{cases}$$

Die organischen Magnesiumverbindungen werden sehr einfach durch Auflösung von Magnesium in der ätherischen Lösung von Alkyl- oder Arylhalogeniden hergestellt.

Die Glycerophosphate Behals erinnerten an die neuen französischen Heilmittel. Behal brachte auch seine Untersuchungen über Kampholensäuren zur Anschauung und eine neue Methode zur Bereitung von Aldehyden.

Charabot[1]) hatte Studien über die Veränderungen gemacht, die ein ätherisches Oel in den verschiedenen Vegetationsstufen einer Pflanze erleidet. Er untersuchte Mandarinen-, Orangen-, Lavendel- und andere Oele und fand je nach dem Entwicklungsstadium der Pflanze

[1]) Cf. Hesse, Ueber einige neue Bestrebungen in der Industrie der ätherischen Oele. Berliner Kongreßber. **2**, 596.

zu bannen. Sein Wahrzeichen war ein unheimlicher Salamander. Die Manipulationen wurden mit einer bilderreichen Sprache beschrieben:

Da ward ein roter Leu, ein kühner Freier,
Im lauen Bad der Lilie vermählt
Und beide dann mit off'nem Flammenfeuer
Aus einem Brautgemach ins andere gequält.

In dunklen Gewölben trieb der alte Chemiker sein Wesen, der sich sogar unterfing, einen Homunculus herstellen zu wollen. Auf dem Gebiet der Mineralchemie war er glücklicher, es sei nur an die Namen Böttger, Glauber, Kunkel, Scheele u. a. erinnert. Ueber die geheimnisvolle, oder besser, lichtscheue Tätigkeit jener Zeiten berichten die alten, in Schweinsleder gebundenen Folianten: über den Gebrauch der Alchimei mit viel verborgenen Künsten für Alchimisten und Werkleute oder des Theophr. Paracelsus ettliche Tractatus. Ein chymisches Lustgärtlein mit schönen in Kupffer geschnittenen Figuren gezieret, auch mit poetischen Gemälden illustrirt und erleutert, tut uns der selige Stolcius de Stolzenberg auf.

Eine: „Kurtze Erklährung über die höllische Göttin Proserpinam und wie durch hülff dieser Proserpinae die Seelen der abgestorbenen Metallischen Leibern aus der Chimischen Hölle in den Philosophischen Himmel geführet werden," wurde im Jahre 1667 in Amsterdam gegeben.

Liebig-Laboratorium. Während sich die Phantasie gern mit Betrachtung jener Zeiten der Alchimisten beschäftigt, verlangt die Zeit, in der die Chemie von allem Geheimnisvollen befreit wurde, scharfes Nachdenken und kalten Verstand. Auch aus den Laboratorien ist das Dunkel geschwunden und Licht verbreitete sich über die Wissenschaften und ihre Arbeitsstätten.

Justus v. Liebig schuf eine Schule, in deren Gefolge sich bald die ganze Kulturwelt befand. Er wies der Chemie neue Bahnen, als er die organische Chemie gründete. Er führte die Elementaranalyse ein und gab dadurch der organischen Chemie die exakte Grundlage. Diese Analyse war von Anfang an so vollkommen, daß man jetzt nach vielen komplizierten Umwegen wieder auf die alte klassische Form Liebigs zurückkommt (vergl. Dennstedt, Berl. Kongreßber. **1**, 275). In den Berichten der chemischen Gesellschaft 1902, 35. Sonderheft, S. 17 ist ein alter Holzschnitt wiedergegeben worden, der das Leben in Liebigs Laboratorium zu Gießen zeigt. Das Bild ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Es erinnert daran, daß Liebig der Gründer

der Unterrichtsmethode ist, die auch heute noch geübt wird. Sie besteht vor allem darin, daß der Chemiker lernt, eine wissenschaftliche Frage selbständig zu lösen, er muß sich in einem wissenschaftlichen Gebiete so vertiefen können, daß darin niemand etwas besser weiß als er. Liebig verstand eine Schar von Männern auszubilden, die der Chemie die wertvollsten Dienste geleistet haben, bei denen die Saat herrlich aufging, die der Meister durch einen anregenden Verkehr in sie legte. Besonderer Wert ist dem Gedankenaustausch von Lehrer und Schüler beizulegen, der jetzt bei den allzuvielen, die sich an das chemische Studium herandrängen, nicht mehr durchführbar ist. Die Untersuchung, die Woehler und Liebig über das Radikal der Benzoesäure anstellten, bezeichnete Berzelius als Morgenröte einer neuen Zeit. Die frühen Arbeiten über die Knallsäure machten den jungen Chemiker Liebig berühmt. Woehler war derjenige, der mit der Synthese des Harnstoffes den Aberglauben besiegte, nur der Organismus könne organische Körper hervorbringen. Die Schwierigkeiten damaliger Arbeiten lagen darin, daß es zu einer Zeit, in der die chemische Industrie erst geboren ward, noch keine gereinigten Säuren oder Phosphor gab. Die Wärmequelle, die wir in Gas und Elektrizität haben, lieferten damals Spiritus und Kohle. Aber das Genie schafft sich seine eigenen Straßen, es braucht keine bequemen Fußwege. Zu den erfolgreichsten Schülern Liebigs gehörte A. W. v. Hofmann. In seinen wissenschaftlichen Untersuchungen strebte er dem idealen Ziele nach Erkenntnis der Wahrheit zu. Wie Blumen, die man zufällig am Wege findet, so sprießten seine großen Entdeckungen der Teerfarben auf seinem Wege. Eine außerordentliche Tat war es, als Kekulé durch das Bild der sich in den Schwanz beißenden Schlange, durch die Erfindung der sechseckigen Benzolringe und durch den Nachweis der 4-Wertigkeit des Kohlenstoffes den Schlüssel für die aromatische Chemie gab. Wir sind an der Schwelle der Chemie unserer Tage angekommen. Auf der Ausstellung waren dem alchimistischen und Liebigs Zeitalter Stätten errichtet, welche durch Laboratorien mit Reliquien, Präparaten aus jener Zeit, durch Bücher aus allen Epochen chemischer Tätigkeit versinnbildlicht waren.

Allgemeine Chemie. Die allgemeine Chemie, welche sich die Erforschung der Gesetzmäßigkeit zur Aufgabe gemacht hat, fand in Deutschland reichliche Förderung. Pfeffer erfand eine nahezu ideale halbdurchlässige Scheidewand, indem er in einer Tonzelle eine Ferrocyankupfermembran erzeugte, mit der osmotischer Druck direkt ge-

messen werden kann. Mit diesen Apparaten konnten die experimentellen Grundlagen beschafft werden, auf die van t'Hoff die Lehre aufbaute, daß eine Lösung sich ebenso verhält wie ein Gas; der osmotische Druck folgt ähnlichen Gesetzen wie der Gasdruck, dieser ist der Konzentration proportional und nimmt pro Grad um $^1/_{273}$ zu. Die Studien über die Gesetzmäßigkeiten verdünnter Flüssigkeiten führten praktisch zur Ausarbeitung von Apparaten zu Molekulargewichtsbestimmungen, die Beckmann konstruierte, Apparate, um aus den Siedepunkterhöhungen oder Gefrierpunkterniedrigungen von gelösten Körpern das Molekulargewicht zu bestimmen. Der Vorzug dieser Methode ist, die Größe des Moleküls auch von denjenigen Körpern zu erfahren, die sich nicht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen lassen, wie es die Hofmannsche Dampfdichtebestimmung oder die Meyersche Luftverdrängungsmethode nötig machen. Dadurch aber wurde der organisch chemischen Forschung ein wichtiger Dienst erwiesen. Die Molekulargewichte und die Konstitution organischer Körper sind reichlich erforscht, während wir von den anorganischen Molekülen noch wenig wissen [1]).

Viktor Meyer und neuerdings Biltz benutzen die Verdrängungsmethode unter Benutzung von schwer schmelzbaren Porzellanbirnen, die durch einen Wassergasofen erhitzt wurden, um Dampfdichtebestimmungen anorganischer Körper, wie Jod bei 1600 bis 1800° und höher ausführen zu können. Letzthin hat W. Nernst Apparate gebaut, welche Dampfdichtebestimmungen über 2000° zu machen gestatten. Sie bestehen aus Iridium und werden elektrisch geheizt. Das dazu nötige Chatelierscher Pyrometer hat Abänderungen von Holborn und Wien erfahren.

Elektrochemie. Das Lieben und Hassen von Säuren und Basen ziffermäßig zu studieren, war möglich, nachdem Kohlrausch Apparate zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit konstruiert hatte. Ostwald gründete darauf seine Affinitätslehre, während die Ionentheorie schon im Jahre 1853 von Hittorf ausgesprochen war, der den Ionenzerfall der Salze nachwies und die Konzentrationsänderungen an den Elektroden auf die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zurückführte.

Die elektrochemischen Fortschritte, die Deutschland in den letzten 10 Jahren machte, dienten nicht allein der reinen Wissenschaft, sondern

[1]) Ramsay, Vortrag in St. Louis, l. c.

auch der analytischen und technischen Praxis. Ueber ihre Entwicklung sagt Felix B. Ahrens in dem Vorwort seines Handbuches der Elektrochemie:

„Eine große Reihe von elektrochemischen Reaktionen ist theoretisch und praktisch vollkommen durchgearbeitet und hat in mehrjährigem Betriebe die Feuerprobe bestanden; eine ganze Anzahl von praktisch wichtigen Prinzipien wie der Einfluß des Elektrodenmaterials, der Ueberspannung u. s. w. auf den Verlauf elektrolytischer Reaktionen ist wissenschaftlich festgelegt und von der Technik aufgenommen worden. An die Stelle des stürmischen Drauflosgehens ist auf allen Seiten ein ruhiges, zielbewußtes Arbeiten getreten, was weitere bedeutungsvolle Erfolge verheißt. Auch das Geheimnisvolle, das vor wenigen Jahren noch jeden elektrochemischen Betrieb gespensterhaft umgab, ist vielfach verschwunden, so daß man, wenn auch nicht in allen Einzelheiten, so doch im allgemeinen die bewährten Arbeitsverfahren der interessantesten, elektrochemischen Fabriken kennt."

Classen richtete in Aachen das erste elektro-analytische Laboratorium ein; dem Reiche der organischen Chemie machte Elbs die Elektrolyse dienstbar, indem er Apparate und Methoden zur Reduktion von Nitrokörpern und Ketonen oder zur Synthese organischer Stoffe ersann. Borchers-Aachen konstruierte eine Reihe von elektrischen Oefen für die elektrochemische Großindustrie. Um die Ausgestaltung der Elektrochemie hat Nernst ganz besondere Verdienste. Er verbesserte die Methoden der Leitfähigkeitsbestimmung, er bewies den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstanten und Dissoziationsvermögen. Die Erscheinung, daß Nichtleiter der Elektrizität etwa Metalloxyde wie z. B. Magnesiumoxyd durch Glühen leitend werden, benutzte Nernst zur Konstruktion seiner bekannten Lampe. Eine Erklärung für die elektromotorischen Kräfte gab Nernst durch den von ihm eingeführten Begriff des elektrolytischen Lösungsdruckes.

Die Lehre der chemischen Statik und besonders die der Gleichgewichte erfuhr in den Händen von van t'Hoff eine große Vervollkommnung, wodurch die Berechnung der Bildung der natürlichen Salzlager in Staßfurt ermöglicht wurde. Meyerhoffer entwarf Kurven und Tabellen über Koexistenz, Gleichgewichte, Paragenesen der Staßfurter Salzablagerungen, woraus sich ohne weiteres alle die patentierten und nicht patentierten Verfahren zu Verarbeitungen der Staßfurter Laugen ergeben.

Die von Kirchhof und Bunsen erfundene Spektralanalyse hat insofern eine Verbesserung erfahren, als E. Beckmann eine Spektral-

lampe konstruierte, die kontinuierlich mit dem zu untersuchenden Salze dadurch gespeist werden kann, daß man die durch komprimierte Luft zerstreute Salzlösung in die Flamme bläst.

Anorganische Chemie. Ein Großer auf dem Gebiete der anorganischen Chemie war Clemens Winkler, an dessen Bahre wir trauernd standen, während in St. Louis die stoffliche Verkörperung seiner Entdeckungen zu dem Besten unserer Ausstellung gehörte und die Bewunderung der Nationen wachrief zur Ehre des deutschen Vaterlandes. Er hat in einer Zeit Epochemachendes auf anorganischem Gebiet geleistet, die fast ganz unter dem Banne der großartigen Entwicklung der organischen Chemie gestanden hat. Clemens Winkler war Entdecker eines neuen Elementes, des Germaniums, welches als Ekasilicium in dem periodischen System der Elemente vorausgesehen war. Als Entdecker des Germaniums gleicht er den Astronomen, die einen Stern entdeckten, dessen Ort vorher bestimmt war.

Die technische Gasanalyse, der Clemens Winkler ein Lehrbuch widmete, hat durch ihn praktische Förderung erhalten, er ersann eine Reihe von gasanalytischen Apparaten, von denen hier nur die Gasbürette genannt sei.

Kontaktprozeß. Die wertvollste Errungenschaft, welche ihm die Technik verdankt, ist sein Schwefelsäureanhydridkontaktprozeß. Die erste Fabrik nach diesem Verfahren wurde von den königl. sächsischen Muldener Hütten bei Freiberg eingerichtet, sie steht seit 1879 im Betriebe. Das Modell war ausgestellt. SO_2 wird aus den Röstgasen des Pyrits gewonnen. Die Gase werden auf dem Wege der trockenen Filtration durch Koks, Holzwolle und Baumwolle gereinigt. In rotglühenden Retorten, die mit Ziegelsteinen ausgesetzt sind, werden die Gase vorgewärmt, dann treten sie in den Vereiniger, der ähnlich vorgerichtet ist wie der Vorwärmer. Sein Inneres ist mit platiniertem, verglühtem, meist glasiertem Porzellan erfüllt. Bei 450° geht die Oxydation vor sich. Der SO_2-haltende Gasstrom wird gekühlt, er geht nun über Bimsteinstücke, die mit Schwefelsäure berieselt sind, welche unten rauchend abfließt. Ueber die Theorie des Platinkontaktprozesses sind schon von Döbereiner und Liebig viele Betrachtungen angestellt worden. Während diese annahmen, daß der Sauerstoff im Platinrohr molekular verdichtet sei und so erhöhte Reaktionsfähigkeit habe, beweisen die Versuche von Engler und Lothar Woehler[1]), daß die Sauerstoffübertragung durch

[1]) Ueber die Oxydierbarkeit des Platins. Berliner Kongreßber. **1**, 592.

Platin auf Bildung von Zwischenprodukten, von Platinoxydul beruhen. Woehler bewies die Oxydierbarkeit des Platins in jeder Form und bei jeder Temperatur durch Sauerstoff. Dadurch ist die Oxydierbarkeit des letzten bis jetzt für unoxydierbar geltenden Metalles durch Sauerstoff und Luft nachgewiesen. R. Knietsch[1]) in Ludwigshafen baute den theoretischen Teil des Kontaktverfahrens aus. Er stellte fest, daß der Prozeß umso besser verläuft, je mehr Sauerstoff (resp. Luft) im Verhältnis zur schwefligen Säure sich im Gasgemisch befindet, während der Stickstoff (der Luft) sich ganz indifferent bei der Reaktion verhält, d. h. den quantitativen Verlauf nicht hindert, sondern durch entsprechenden Luftsauerstoff kompensiert werden kann.

Knietsch verwendete zu seinen Versuchen platinierten Asbest, der bereits 14 Tage dem Kontaktprozeß unterworfen war, da platinierter Asbest erst nach längerem Gebrauch eine konstante Wirkungskraft hat. Es wurde die strenge Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für den Kontaktprozeß bewiesen. Dabei stellte es sich heraus, daß man zur Erzielung des höchsten technischen Effektes statt einer Kompression der Röstgase Vermehrung der Sauerstoffmenge durch Hinzufügen reinen Sauerstoffes zum Gasgemisch bewirken kann, was in der Technik viel billiger auszuführen ist. Nach Knietschs ausdrücklichem Hervorheben muß die Technik bei aller Berücksichtigung der theoretischen Forschung noch lange die Erfahrung und das Experiment als wichtigste Grundlage für ihre Weiterentwicklung betrachten.

Da die Schwefelsäureindustrie die wichtigste chemische Industrie, auch der produzierten Menge nach, ist, sei ein längeres Verweilen bei diesem Gegenstande gestattet. Um die Rolle darzutun, welche der Kontaktprozeß spielt, wird Lunge[2]) zitiert:

> „Wie weit dieser Prozeß der Verdrängung des Bleikammerverfahrens sich ausdehnen, und an welchem Punkte sich eventuell ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Klassen von Verfahren herstellen wird, das entzieht sich naturgemäß heute noch der Beurteilung. Sicher aber haben wir, nach einem Vierteljahrhundert des Herumtastens nach dieser oder jener Richtung, seit wenigen Jahren endgültig eine gewaltige und vorher kaum geahnte Bereicherung der Methoden zur Darstellung des wichtigsten

[1]) Ueber den Einfluß verdünnender Gase und des Drucks beim Schwefelsäurekontaktverfahren. Berliner Kongreßber. **1**, 614.

[2]) Ueber den allgemeinen Stand der Schwefelsäurefabrikation. Berliner Kongreßber. **1**, 612.

Ausgangsmaterials der chemischen Industrie gewonnen, die mit der Umwälzung aller Verhältnisse auf dem benachbarten Gebiete der Sodafabrikation durch das Ammoniaksodaverfahren in Parallele zu stellen ist."

Der neue Prozeß hat das Gute, rückwirkend auch eine Reform des Bleikammerverfahrens herbeigeführt zu haben, die auf eine Verkleinerung der kostbaren Bleikammern hinzielt. Es wurden Tangentialkammersysteme, Plattenzwischentürme und Reaktionstürme konstruiert.

Hermann Sprengel hat die Speisung der Kammern mit Wasserstaub statt Wasserdampf vorgeschlagen, wodurch ihnen weniger Wärme zugeführt wird und die Kohle zum Dampferzeugen gespart wird. Um sich von dem wechselnden Zug unabhängig zu machen, wurde mechanische Ventilation angebracht. Auch in diesen Reformen marschiert Deutschland an der Spitze.

In dem Augenblicke, wo das Kontaktverfahren beginnt, das Kammersystem zu verdrängen, ist es gewiß von Interesse, auf die Entstehung der Prozesse zurückzukommen.

Die Geschichte der Wissenschaft kennt viele Prioritätsstreitigkeiten, bei denen es sich herausstellte, daß eine Erfindung von zweien unabhängig voneinander gemacht wurde, es sei an die Entdeckung des Sauerstoffes von Priestley und Scheele, des Phosphors von Brand und Kunkel erinnert.

Inwiefern nun eine Duplizität der Erfindung des Kontaktverfahrens vorliegt, vermögen wir nicht zu entscheiden. Jedenfalls wird im englischen Katalog der chemischen Ausstellung S. 26 behauptet, daß die Entdeckung des Kontaktprozesses, den die Firma Squire, Chapman, Messel machte, gleichzeitig auch von Prof. Winkler in Freiberg geschehen sei. Wir erhielten die besondere Erlaubnis, aus dem der Jury vorgelegten Fragebogen folgendes zu publizieren:

Messels Kontaktverfahren.

Im Jahre 1875 erhielt Dr. Messel, welcher damals Chemiker in der Firma Squire, Chapmann & Co. war, ein Telegramm von Dr. Squire, der ihn drängte, die Literatur über die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids nach dem Kontaktprozeß nachzulesen. Dr. Messel hatte vorher im Laboratorium von Prof. Strecker speziell über diesen Gegenstand gearbeitet, er konnte nun seine bereits erworbene Kenntnis anwenden und riet Dr. Squire zur Herstellung des Schwefeltrioxyds nach dem Kontaktverfahren. Experimente wurden zunächst im Laboratorium gemacht, die zu einem

Patente verwertet wurden, das auf den Namen von Squire, des Direktors der Fabrik, genommen wurde. 1876 wurde das Anhydrid bereits im größeren Maßstabe hergestellt und verkauft. Dr. Squire verließ 1877 die Firma, um nach Spanien zu gehen. Später machte Dr. Squire der Firma den Vorschlag, Anhydrid aus reinem Schwefeldioxyd und Luft herzustellen. Die reine schweflige Säure (SO_2) wurde durch Absorption der Verbrennungsgase des Schwefels unter Druck in Wasser gewonnen.

Das Schwefeldioxyd wurde dann durch Hitze ausgetrieben. 1878 ließ sich Messel die Idee patentieren. Pyritöfengase durch den Gloverturm und darauf über katalytische Substanz zu leiten. Nach dieser Zeit baute Dr. Messel die Anlage, welche jetzt noch in Benutzung steht, und die Schwefelsäureanhydrid aus Pyriten im größten Maßstabe produziert.

Derselbe Prozeß wird in diesem Werke auch zur Herstellung von konzentrierter Schwefelsäure benutzt. Ungefähr 400 Tonnen Schwefelsäure werden wöchentlich nach diesem Prozeß in Silvertown fabriziert. Als der Prozeß eingeführt wurde, war der Preis für eine Tonne 400 Pfd. Sterl., heute kann man eine Tonne rauchender Schwefelsäure für 6 Pfd. kaufen.

Dazu folge der Passus aus Lunge, Handbuch der Sodaindustrie **1903**, I, 892:

Man ist daher allseitig darüber einig, daß die Veröffentlichung des Aufsatzes von Clemens Winkler im Oktoberheft von Dinglers Journal 1875 218, 128 ff. eine neue Epoche in der Geschichte der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure und darüber hinaus (obwohl niemand davon träumte) in der Fabrikation der eigentlichen Schwefelsäure überhaupt eröffnet hat. Es ist kaum nötig zu sagen, daß die Sache in der Luft lag, und daß die Einführung der Kontaktverfahren in die Praxis von irgend welcher Seite nur eine Frage der Zeit war. Am besten erhellt dies daraus, daß fast zu der gleichen Zeit, wo Clemens Winkler sein Manuskript an Dingler einsandte, W. S. Squire seine Anmeldung auf ein englisches Patent einreichte (Nr. 3278, vom 18. September 1875), publiziert 6 Monate später. Diese (von Squire mit R. Messel gemachte) Erfindung verkörpert sonderbarerweise genau denselben (jetzt als irrig erkannten) Gedanken über die beste Zusammensetzung der Gase für das Kontaktverfahren und über die Herstellung des entsprechenden Gasgemisches durch Zersetzung von Schwefelsäure in starker Glühhitze.

Eine andere Erfindung, die aus dem Laboratorium stammt und die der Technik große Dienste leistet, ist Goldschmidts Aluminothermie, die eine Nutzanwendung zum Löten von Eisenschienen und anderer Eisenteile hat. Diese Erfindung erregte schon in Paris Bewunderung, es soll hier nur darauf hingewiesen werden.

Es seien nun noch einige interessante Präparate erwähnt: Wolffenstein stellte kristallisierbares Wasserstoffsuperoxyd aus, Paal gelang es, Silber und Gold in kolloidalem, wasserlöslichen Zustande zu gewinnen. Ruff stellte aus Calciumchlorid metallisches Calcium her.

Auf dem Gebiete der anorganischen Farbstoffe ist die Synthese des künstlichen Ultramarins durch Gmelin 1828 zu nennen. Andere Entdeckungen auf diesem Gebiete stammen zum Teil schon aus der Alchimistenzeit, z. B. die des Schweinfurter Grüns oder des Berliner Blaus. Der Vorzug der anorganischen Farben ist ihre unbedingte Beständigkeit. Sie haben deshalb auch die Konkurrenz mit den organischen Farben ausgehalten, die zwar feuriger, aber die dem Wechsel der Zeit unterworfen und unbeständig sind.

Apparatenindustrie. Ein starker Bundesgenosse der Chemie ist die Apparatenindustrie, die sich in Deutschland frei und groß entwickelte. Die Firmen Kaehler & Martini und Dr. Peters & Rost vereinigten sich, dem Zuge der Zeit folgend, zu einer einzigen Gesellschaft. Sie lieferten für die deutsche Ausstellung den größten Teil des Laboratoriumbedarfes.

Die Platinschmelze von W. C. Heräus hat in Deutschland beinahe das Monopol für Platingefäße. Sie hat in den letzten Jahren die chemische Praxis mit zwei epochemachenden Neuerungen beschenkt: dem elektrischen Verbrennungsofen und dem Quarzglas. Wenn die Firma Schott & Genossen schon auf der Pariser Weltausstellung klare Stücke von Bergkristall zeigen konnte, die im elektrischen Bogen geschmolzen waren, so gelang es doch erst H. Heräus, die Methode zu finden, Quarzgefäße in jeder Form herzustellen. Zu dem Zwecke wird Bergkristall in Gefäßen aus reinem Iridium im Knallgasofen bei 2000° geschmolzen.

Diese Masse kann dann zu Kugeln geblasen werden, was allerdings eine Aufgabe ist, die viele Nervenkraft erfordert. Die Quarzgefäße haben die wunderbare Eigenschaft, gegen jeden Temperaturwechsel unempfindlich zu sein. Sie fanden in St. Louis wohlverdiente Bewunderung.

Porzellangefäße, welche widerstandsfähig sind gegen Säuren und Alkalien, werden in mustergültiger Weise von der königl. Porzellanmanufaktur in Berlin hergestellt. Die uralte deutsche Glasindustrie hat sich naturgemäß den Anforderungen der chemischen Industrie angepaßt, die im größten Maßstabe Glasgefäße gebraucht.

Die Jenaer Glaswerke Schott & Genossen haben es verstanden, ein Normalglas herzustellen, welches die Tugenden hat, sich in seinen Eigenschaften dem Quarzglas zu nähern, d. h. den Vorzug großer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und gegen schroffe Temperaturunterschiede zu vereinigen.

Die Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg zeigten braune und weiße Ausgußbecken für Laboratorien aus Chamotte. Diese Firma stellt auch Plattentürme und Platten als Reaktionszwischentürme in der Schwefelsäurefabrikation her. So wurden bis März 1903 an Schwefelsäurefabriken 142 Türme mit 23138 Platten abgeliefert[1]).

Was die Firmen Schmidt & Hänsch, dann Zeiß-Jena für die deutsche Apparatentechnik getan haben, geht daraus hervor, daß ihre optischen Instrumente in der ganzen Welt bekannt sind. Die Leistungen der deutschen Feinmechanik, zu denen z. B. die deutschen Wagen gehören, wurden in St. Louis mit 22 großen Preisen anerkannt.

Dort auf der Ausstellung konnte auch die Wandlung erkannt werden, die der Laboratoriumstisch seit den Zeiten der Alchimisten durchgemacht hat. Diese stellten ihre großen Gefäße auf schwere, steinerne Herde, Liebig hatte Holztische, auf denen die Spirituslampe, die Kohlenbecken für die Elementaranalysen und die in ihrer Größe gegen früher stark reduzierten Glasgefäße aufgestellt wurden. Der moderne Arbeitstisch ist mit Leitungen von Gas, Wasser, Vakuum, Preßluft und mit Abflußröhren auf das Verschwenderischste ausgestattet. Ein Tisch aus dem neuen Berliner Universitätslaboratorium, den die Firma Lentz baute, war drüben aufgestellt worden.

Die organische Chemie. Die organische Chemie beherrscht seit den Tagen Liebigs die chemische Forschung in Deutschland, die auf diesem Gebiete ganz besonders erfolgreich war.

Organische Farben. Die künstliche Herstellung organischer Farben hat den Steinkohlenteer zu einem außerordentlich begehrten Ausgangsmaterial gemacht. Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen,

[1]) Lunge, Ueber den allgemeinen Stand der Schwefelsäurefabrikation. Berliner Kongreßber. **1**, 609.

Phenol und andere zunächst aus dem Teer der Leuchtgasanstalten beschaffte Produkte sind es, welche die Grundlage dieser Industrie bilden.

Nachdem auch mit der Entwicklung der Eisenindustrie in Deutschland die Koksdarstellung bedeutend zugenommen hat, sind die aus den Koksgasen verdichteten Mengen von Teer, namentlich von Benzol und Toluol dem früher größtenteils von England aus befriedigten Bedürfnis zu Hilfe gekommen. Etwa 3000 neue, mit Teergewinnung arbeitende Koksöfen liefern so viel Benzol, daß die deutsche Farbstofffabrikation bezüglich der Rohstoffe unabhängig geworden ist. Die aus dem Teer gewonnenen Produkte werden zunächst durch verhältnismäßig wenige, in größtem Maßstab betriebene Prozesse in Zwischenprodukte, welche für Farbstoffe zu verwerten sind, übergeführt.

Nitrierung ist der erste große Prozeß, der in sehr vielen Einzelfällen mit dem Erfolge der Bildung von Mono-, Di- u. s. w. Nitroderivaten ausgeführt wird. Das zuerst von Mitscherlich dargestellte Nitrobenzol, das auch in der Parfümerie dient, ist der Typus dieser Verbindungen; alle bedingen starken Verbrauch von Salpeter- und Schwefelsäure.

Amidierung ist der zweite Prozeß. Er erfolgt durch Reduktion, also unter Benutzung der Nitroverbindungen und führt zu dem von Unverdorben entdeckten Anilin, sowie zu unzähligen, in den Farbenfabriken gebrauchten Basen der aromatischen Reihe.

Peter Grieß hat den dritten, nicht weniger wichtigen Vorgang entdeckt; denjenigen der Diazotierung, welcher an die Amidoverbindungen anknüpft.

An vierter Stelle ist die Alkalischmelze von Sulfosäuren zu nennen. Sie wurde durch die von H. Wichelhaus und seinen Schülern im Jahre 1869 begründete Naphtholfabrikation in die Technik eingeführt [1]).

Nimmt man dazu die Alkylierung, die Chlorierung und die verschiedenen Oxydationsprozesse, welche zu Formaldehyd, Phthalsäure u. s. w. führen, so sind diejenigen Reaktionen bezeichnet, deren man zur Herstellung aller der in St. Louis von deutschen Gelehrten mit bereitwilliger Unterstützung der Farbenfabriken ausgestellten Vorprodukte für künstliche Farbstoffe bedarf.

Nicht so leicht ist die Entstehung der Farbstoffe selbst zu erklären. Vor 50 Jahren gab es nur einen; heute hat man unendlich

[1]) Vergl. Chemisches Zentralblatt **1904**, II, 1350.

viele. Schultz und Julius zählen allein 681 [1]). Der erste ist die Pikrinsäure. Sie steht heute wieder als etwas Besonderes da, insofern sie nun als Sprengstoff allgemein benutzt wird und großen Verbrauch eines Teerproduktes, des auch für Desinfektionszwecken wichtigen Phenols bedingt.

In der zweiten Periode der Entwicklung der Farbstoffindustrie sprach man mit Recht von „Anilinfarben", denn seit 1856 knüpften die Aufsehen erregenden Entdeckungen auf diesem Gebiete vorwiegend an Anilin und ähnliche Basen an. Dies ist die Zeit, in welcher A. W. v. Hofmann seinen mächtigen Einfluß geltend machte. Viele seiner Schüler folgten ihm auf neu eröffneten Bahnen und stellten dem leuchtenden „Hofmann-Violett" eine schon ziemliche vollständige Reihe anderer Farbstoffe an die Seite.

Jetzt aber ist die Bezeichnung Anilinfarben veraltet. Mit dem umfassenden Namen Teerfarbstoffe benennt man die Produkte, zu deren Darstellung alle die oben angeführten Vorprodukte und viele Hilfsstoffe erforderlich sind. Die Zahl der Gelehrten, welche die Verfahren erdachten und ihren Sinn erklärten, ist so groß, die Wege, die zum Ziele führen, sind größtenteils so verschlungen, daß viele besondere Werke sich damit beschäftigen und kurze Wiedergabe an dieser Stelle nicht möglich ist [2]). Dabei ist aber etwas Neues hinzu getreten, nämlich die Synthese von Farbstoffen, die seit langer Zeit als natürlich vorkommende von Bedeutung waren, des Alizarins und des Indigos.

Die künstliche Darstellung des Alizarins aus Anthracen wurde 1868 von Gräbe und Liebermann ausgeführt. Der Farbstoff wird, nachdem die ersten, allerdings großen Schwierigkeiten überwunden waren, seit 1871 in solchem Umfang dargestellt, daß der Krappbau keine Bedeutung mehr hat.

Mühsamer und länger kämpft der künstliche Indigo gegen den natürlichen. Nachdem Engler und Emmerling die erste Synthese des wichtigen Farbstoffes ausgeführt hatten, zeigten die klassischen Untersuchungen A. v. Baeyers den Weg, auf welchem das Ziel zu erreichen war. Die Arbeiten von Heumann und die unablässigen Bemühungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche schließlich das Naphthalin als Ausgangsmaterial in den Vordergrund brachten, führten weiter zu der jetzt schon herrschenden Fabrikation. Die un-

[1]) Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe **1902**, 276.

[2]) Vergl. insbesondere G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteeres.

gewöhnlich tiefgehenden Forschungen haben natürlich die Konstitution des Farbstoffes bis ins kleinste klar gemacht. Wichelhaus stellte dem Benzolindigo die beiden Naphthalinindigos an die Seite.

Die große Zahl der ausgestellten Farbstoffe trug wesentlich zur Belebung des allgemeinen Bildes bei. Man hatte sie in folgende Gruppen eingeteilt: Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Azo-, Anthrachinon-, Akridin-, Azin-, Thiazin-, Schwefelfarbstoffe und Indigo.

Aetherische Oele. Auch auf dem Gebiete ätherischer Oele feierte die Chemie in Deutschland große Triumphe. Auf Grund der Arbeiten von Wallach, Tiemann, Bredt und anderer Forscher gelang es, künstlichen Kampfer herzustellen, der bis jetzt ein Hauptprodukt Japans ist. Was das bedeutet, geht daraus hervor, daß der Weltbedarf an Kampfer 5 Mill. kg jährlich beträgt.

Auf die Synthesen des Vanillins und Ionons von Tiemann sei nur hingewiesen, denn diese Riechstoffe waren in der Ausstellung nicht vertreten, die vor allen Dingen auf die Taten der noch lebenden Gelehrten aufmerksam machen wollte.

Alkaloide. Von jeher haben die Alkaloide das Interesse der Chemiker wachgerufen. Es gelang Pinner, die Konstitution des Nikotins aufzuklären; Vongerichten und Knorr beschäftigten sich erfolgreich mit Morphin und Thebain. Klassische Arbeiten in der Pyridin- und Piperidinreihe, die zur Synthese des Schierlinggiftes (Coniin) führten, lieferte Ladenburg. Der Abbau des Chinins lockte schon Perkin, der dabei den ersten künstlichen Farbstoff, das Mauveïn, erfand, doch erst von Miller und Rohde waren erfolgreich, die Konstitution des Chinins aufzuklären.

Physiologische und Gärungs-Chemie. Von Emil Fischer sagt die Legende, er habe sich beim Beginn seiner Studien die Ziele gesetzt: die physiologischen Stoffe: Harnsäure, Zucker und Eiweiß zu erforschen. Er ist kurz vor Erreichung seines letzten Zieles angelangt. Er führt seine Beweise nach dem Grundsatz, daß die Synthese die Probe auf eine richtige Konstitutionsbestimmung ist.

Der alte Streit über die Gärung zwischen Liebig und Pasteur wurde erst in unseren Tagen durch Buchner zum Austrag gebracht; indem dieser nachwies, daß der Hefepreßsaft ein spezifisches Enzym, die gärungserzeugende Zymase enthält, bestätigte er durch das Experiment Liebigs Ansicht, daß die Gärung ein chemischer Vorgang ist. Pasteur, der diesen Prozeß mit dem Leben der Hefe in Ver-

bindung gebracht hatte, behielt nur insofern Recht, als die wirksame Zymase durch die lebende Hefe erzeugt wird.

Wenn natürlich nicht daran gedacht werden kann, Stoffe wie Zucker und Eiweiß künstlich herzustellen, da sie von der Natur selbst in überreichlicher Weise produziert werden, so kann doch ein Veredlungsprozeß auf chemischer Basis mit manchen Naturprodukten vorgenommen werden.

Sulfitzellulose. Es schloß sich an die Entdeckung Alexander Mitscherlichs, daß aus Holz durch Einwirkung von doppeltschwefligsaurem Kalk Zellulose gewonnen werden kann, die wichtige Sulfitzelluloseindustrie an.

Pharmazie. Die pharmazeutischen Präparate waren verhältnismäßig gering vertreten, wenn man ihre Bedeutung für die chemische Industrie in Betracht zieht.

Eins der ersten antifebrilen Mittel, die im Laboratorium gefunden waren, ohne daß man ein natürliches Fiebermittel hätte nachbilden wollen, war das Acetanilid. Da dieses Mittel, das in großen Dosen genommen werden muß, wegen des bei der Aufspaltung freiwerdenden Anilins giftige Nebenwirkungen zeigte, ersetzte Hinsberg das giftige Anilin durch das ungiftige Para-Amidophenol. In St. Louis war nur Knorrs Antipyrin und das zur Konstitutionsbestimmung daraus hergestellte Pyrazol vertreten.

Die ersten Schlafmittel, die den schönen Arbeiten von Baumann zu verdanken sind, finden unter den Namen Sulfonal, Trional, Tetronal große Verwendung. Sie waren von Baumanns Schüler Fromm ausgestellt worden, der eine Reihe seiner phenylierten Sulfone hinzufügte.

Die Serumtherapie entstammt den originellen Arbeiten von Koch und Behring; die Höchster Farbwerke stellen verschiedene Sera im großen Maßstabe her.

Der künstliche Süßstoff, Fahlbergs Saccharin, ist durch Gesetzgebung in seiner Verwendung auf pharmazeutisches Gebiet beschränkt worden.

Die Herstellung der synthetischen Medikamente ist zu einer mächtigen Industrie geworden, der nicht zum wenigsten das Prosperieren der chemischen Fabriken zuzuschreiben ist.

Sonderlaboratorien. Die große Ausdehnung, welche die Chemie genommen hat, führte notgedrungen zum Spezialisieren der Wissen-

schaft, was wiederum die Gründung von Sonderlaboratorien mit sich brachte.

So wurde z. B. am königl. Materialprüfungsamt eine Abteilung für Oelprüfung eingerichtet, deren Vorsteher Prof. Holde eine Reihe origineller Apparate in St. Louis ausgestellt hatte, die zur Bestimmung des Paraffines in Oelen, des Ausdehnungskoeffizienten von Oelen, der Viskosität etc. dienten.

In diesem Zusammenhange stellte Engler-Karlsruhe Apparate zur Bestimmung von Petroleum und Oelen aus, ferner Präparate, welche durch künstliche Bereitung von Petroleum aus tierischen und vegetabilischen Oelen dessen natürliche Entstehung dartun sollten.

Hervorragend vertreten war das Institut für Gärungsgewerbe in Berlin, das derzeitig größte auf diesem Gebiete, welches 54 wissenschaftliche Beamte beschäftigt. Das Institut hat für die Einführung von bestimmten, reinen Heferassen in der Brennerei wie überhaupt für die wissenschaftliche und technische Förderung der Gärungsindustrien Außerordentliches geleistet. Hervorragende Hand- und Lehrbücher sowie Fachzeitschriften gehen aus dem Institut hervor, das unter der Leitung von Prof. Delbrück steht.

Das von Dr. Lange von der königl. Färberei- und Appreturschule in Krefeld zusammengestellte Färbereilaboratorium war besonders vollständig und originell. Es war ihm ein besonderer Raum zugewiesen, der die Spezialapparate, die zur Prüfung der Farben auf Echtheit nötig sind, enthielt. Diese Laboratorien haben sich aus den chemischen entwickelt, in denen Färbereichemiker tätig waren, die auch Koloristen genannt wurden. Heute werden für diese Zwecke besondere Färbereitechniker ausgebildet.

C. Die industriellen Ausstellungen.

Im folgenden sollen die industriellen Ausstellungen der Völker einer Besprechung unterzogen werden. Eine Gruppierung des Stoffes nach Einzelindustrien ließ sich auch hier nicht durchführen, da, wie schon eingangs erwähnt, das Gebotene zu verschiedenartig war.

Die Wanderung durch diese Ausstellung erfolgt deshalb von Nation zu Nation, nur dort wo sich Gelegenheit bietet, werden Vergleiche mit den gleichen Errungenschaften anderer Völker gemacht werden. Es wird auch auf diese Weise am besten im Sinne dieser Weltausstellung verfahren, die zu einer Zeit stattfand, in der der Ge-

danke der Menschenverbrüderung die Gemüter zwar stark beschäftigte, die aber in der Tat eine schärfere Trennung der Menschen in Nationen erlebte, als je eine.

I. Deutschland.

Während an der wissenschaftlichen Ausstellung sich außer den Gelehrten 39 Fabriken beteiligten, hatte die chemische Großindustrie außerdem keine eigentliche technische Ausstellung veranstaltet. Die technische Gruppe, welche innerhalb eines einheitlichen, künstlerischen Rahmens aufgestellt war und die den chemischen und pharmazeutischen Künsten zugezählt wurde, betraf nur die Chemie im weitesten Sinne des Wortes.

Parfüms. Voran gestellt sei die Kollektivausstellung der deutschen Parfümeure. In einem außerordentlich geschmackvollen Pavillon, der ein kleines architektonisches Meisterwerk[1]) für sich darstellte, waren die Fettpuder und Schminken von Leichner, das Birkenhaarwasser von G. Dralle-Hamburg, die Lanolincreme-Erzeugnisse der Firma Jünger & Gebhardt-Berlin, Kaloderma und Kiefernadelpräparate der Firma Wolff & Sohn-Karlsruhe, ferner von Langwisch-Hamburg Puder und Parfümerien, und schließlich die Lanoline und Fettsäuren der Charlottenburger chemischen Werke geschickt vereinigt. Die letzte Firma machte besonders auf die Fettsäuren aufmerksam, die auf fermentativem Wege mit Hilfe des Enzyms des Ricinussamens gewonnen worden waren.

Weiße Vaselinöle, die aus russischem Petroleum hergestellt waren und die als sogenanntes flüssiges Paraffin offizinell sind, wurden in ausgezeichneter Güte von Stern-Sonneborn gezeigt.

Künstliche Seide. Seitdem Graf Chardonnet lehrte, aus Zellulose Fäden und Stoffe von seidenähnlichem Habitus zu bereiten, haben sich viele Fabriken mit diesem sehr einträglichen Geschäft befaßt. Es gibt verschiedene Methoden, um künstliche Seide herzustellen: nach Chardonnet wird Nitrozellulose in Alkoholäther gelöst, die Lösung wird unter hohem Druck durch feine Röhrchen zu Fäden gepreßt, welche darauf ihrer Feuergefährlichkeit wegen mit Schwefelammon denitriert werden. Ein anderer Weg führt über die Viskose von Croß und Bevan[2]), ein Xanthogenat der Zellulose, das durch Einspritzen in

[1]) Von Grenander entworfen.

[2]) Die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu Paris 1900.

Salzlösungen zu Zellulose regeneriert wird. Neuerdings wird noch Zelluloseacetat angewendet, dem man besondere Elastizität und Beständigkeit gegen Nässe nachrühmt. Die vereinigten Glanzstofffabriken in Elberfeld endlich benutzen die Schweizersche Erfindung, die Zellulose in Kupferoxydammoniak zu lösen, und formt aus dieser Lösung Glanzfäden.

Eigentlich ist der Name Kunstseide für Glanzstoff nicht richtig, denn es handelt sich nicht um ein Surrogat für Seide, sondern um ein selbständiges Produkt, das eine Veredlung der Zellulose darstellt. Es ist also in der Glanzstofffabrikation ein neuer Industriezweig geschaffen, in dem Tausende von Menschen beschäftigt werden.

Die Fabriken der Elberfelder Werke bestehen im Oderbruch bei Heinsberg und in Niedermorschweiler. Ein Tochterunternehmen dieser Gesellschaft ist die 1902 gegründete Société de la soie artificielle in Givet (Anden), Frankreich, die nach demselben Verfahren arbeitet. Das Prosperieren der deutschen Gesellschaft geht am besten aus den gezahlten Dividenden hervor, die vom Jahr 1900—1903 über die Zahlen 5, 8, 9, 15 gegangen sind. Während das Kapital der Elberfelder Fabrik 2,5 Millionen beträgt, ist das andere deutsche Unternehmen derselben Industrie, die vereinigten Kunstseidenfabriken in Frankfurt a. M., mit 3 Millionen Mark etwas größer. Diese Gesellschaft, welche nach den Patenten von Chardonnet, Lehnert und Bronnert arbeitet, gab 1900—1903 Dividende mit 0, 9, 15, 20%. Sie hatte in St. Louis nicht ausgestellt.

Bernstein. Die Ausstellung der Bernsteinindustrie, die vom königl. preußischen Ministerium für Handel und Gewerbe veranstaltet war, zeigte ganz ungeahnte Schmuckeffekte des vorsündflutlichen Harzes. Der in den Bergwerken Ostpreußens gewonnene Bernstein hat einen Wert von jährlich ca. 3 Millionen Mark.

Das Vorkommen des erhärteten Harzes in Ostpreußen ist einzigartig, die Gewinnung uralt. Schon die Römer und Phönizier kannten diese Lager des begehrten und kostbaren Schmuckmateriales. Aus Gräberfunden geht hervor, daß sie mit den alten Ostpreußen im Tauschhandel gestanden haben.

Während die Verwendung des Bernsteins lange Zeit hindurch nur Modesache und demgemäß wechselnd war, führte man ihn neuerdings industriellen Zwecken zu, die zu einer gleichmäßigeren Nachfrage führten. Man kann jetzt Bernstein färben und so als architektonischen Schmuck verwerten, wobei durch Druck und Wärme kleine Stücke zu

großen zusammengepreßt werden; auch benutzt man ihn zu Bernsteinlacken und Spritlacken, wozu natürlich nur die kleinsten unansehnlichsten Bernsteinstücke Verwendung finden. Prof. Klebs aus Königsberg gibt in dem Führer durch die Kollektivausstellung der deutschen Bernsteinindustrie in St. Louis[1]) einige Notizen über die chemische Natur des Bernsteins: danach besteht derselbe aus einem Gemisch mehrerer Harze, die sich durch verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel voneinander unterscheiden. Bernstein ist unlöslich und unschmelzbar, denn Alkohol, Essigsäure, Aether können nur 40 % etwa in Lösung bringen, im Rückstand ist außer Harz bis zu 8 % Bernsteinsäure. Der auf 375 ° erhitzte Bernstein zersetzt sich unter Abgabe eines großen Teils der Bernsteinsäure und des ätherischen Oeles, zurück bleibt das sogenannte Bernsteinkolophonium. Dieses, das Oel und die Säure werden von den königl. Bernsteinwerken durch Ausschmelzen von Bernstein gewonnen, dadurch entstehen jährlich Werte von ca. 300 000 Mark. Bernsteinkolophonium ist das in der Lackindustrie gebrauchte Harz, das in Terpentinöl löslich ist. Die Bernsteinlacke sind von den Kopal- und Damaralacken durch größere Wetterbeständigkeit wegen bedeutenderer Härte und durch höheren Glanz ausgezeichnet. Die Firma Hermann Schwarz, Magdeburg, fabriziert jährlich 1 Million kg Lack. Die älteste Bernsteinfabrik ist die von Carl Tiedemann, Dresden, die 1833 gegründet wurde. Ihre Spezialität sind schnell trocknende, farbige Bernsteinlacke für Fußböden.

Metallputzmittel. Die Fritz Schulz jun. Aktiengesellschaft, Leipzig, Neuburg a. D. und Eger in Böhmen unterhält die größten Metallputzmittelfabriken der Welt. Sie stellt den bekannten Globusputzextrakt her, von dem sie jährlich 80 Millionen in eigener Blechemballagenfabrik hergestellte Dosen versendet. Ihre Hauptprodukte waren früher Glanzstärke, Wäscheartikel und Lederputzmittel, die sämtlich heute noch fabriziert werden. Der jetzige Generaldirektor G. Philipp, welcher von 1881—1900 Mitinhaber der Firma Schulz jun. war, entdeckte mit seinem Schwager Schulz 1892 in der bei Neuburg a. D. vorkommenden kieselsauren Tonerde ein neues Putzpulver, das bald alle anderen verdrängte. Das dort gewonnene und geschlemmte Produkt wurde unter der Bezeichnung „Kieselkreide“ patentamtlich geschützt. Diese besonders feinpulverige kieselsaure Tonerde ist von folgender Zusammensetzung[2]):

[1]) S. 60.

[2]) Nach Privatmitteilung der Firma.

Kieselsäure	86,38 %	
Glühverlust	3,26 %	(davon 0,28 % H_2O)
Tonerde	9,85 %	
Eisenoxyd	0,43 %	
Magnesia	0,08 %	
	100,00 %	

Das Material wird in den Werken am Fundorte zu größter Feinheit geschlämmt und dann in den Fabriken zu Leipzig und Eger mit Olein zu dem bekannten Putzextrakt oder mit Seife zu Putzpasta verarbeitet. Es ist so den Metallputzfabrikaten eine neue Basis gegeben. Die Firma, welche allein Inhaberin der Neuburger Fundgruben ist, verkauft ihr geschlämmtes Rohprodukt auch an Ultramarinwerke, Farbenfabriken und Konkurrenten. Sie beschäftigt gegen 600 Arbeiter. Die Firma, die im Jahre 1900 in eine Aktiengesellschaft mit einem Stammkapital von 5 100 000 Mark umgewandelt wurde, zeigt, welches große Unternehmen aus einem unbedeutend erscheinenden Artikel entstehen kann.

Alexander Junker, Berlin, stellte seine wetterfesten Farben für den Anstrich von Häusern und Veranden aus.

Die Berliner Ceresinfabrik Graab & Kranich, Rixdorf, zeigte Ceresin, Karnaubawachs, Ozokerit und Lanoline.

II. England.

England hatte noch niemals zuvor eine so umfangreiche Ausstellung ins Ausland geschickt. Es ist dort früher noch nie gelungen, die Industriellen zu einer Kollektivausstellung zu vereinigen, wie es diesmal von einer königl. Kommission geschehen ist. In stilvollen, zu einander abgepaßten Glaskästen waren Präparate von zum Teil seltener Schönheit aufgestellt. Die Anordnung war derartig geschickt, daß man glauben konnte, ein Künstler habe sie getroffen, der aus schönen Kristallen und aus bunten Präparaten in fein geschliffenen Gläsern und mit raffinierten Beleuchtungseffekten ein eigenartiges Kunstwerk habe schaffen wollen.

Die dargebotenen Dinge gaben ein etwas berückendes Bild der englischen, chemischen Industrie, das man ohne Ermüden immer wieder ansehen konnte, da zwischen den neuen in den verschiedensten Formen vertretenen Chemikalien alte Glasretorten von bizarrer Gestalt, Mörsersammlungen der Alchimisten, uralte Geschäftsfolianten und Reliquien berühmter Chemiker für Abwechslung sorgten.

Die chemische Industrie Englands zeichnet sich durch ihr hohes Alter aus; „Corbyn“ stammt aus dem Jahre 1666, „Field“ wurde 1642 gegründet. Die Engländer fabrizieren meist alt bekannte Sachen, wie Säuren, Alkalien, Kerzen, Seifen, sie haben darin auch heute noch ihre Ueberlegenheit auf dem Weltmarkt behalten. Die Zusammenstellungen anorganischer Farben waren interessant; in den organischen Farben und in den technischen Präparaten war ein Zurückbleiben zu merken.

Großbritannien ist diejenige Nation, die der produzierten Menge nach seit Anfang an der Spitze der Säure- und Alkaliindustrie steht.

Alkaliindustrie. Wenn einerseits die so hoch und so zeitig entwickelten mechanischen und metallurgischen Industrien vorbildlich waren, so hat anderseits die Größe des Reiches mit seinem gewaltig großen Absatzgebiet das Seinige zur Entwicklung der chemischen Industrie beigetragen. Der Anteil, den das in kommerzieller Hinsicht so glückliche England an der Alkaliindustrie genommen hat, ist immer nur ein verbessernder gewesen. Die großen Entdeckungen der Sodaprozesse sind von einem Franzosen und einem Belgier gemacht worden. Der große Vorzug der Erfindung Leblancs bestand darin, daß sie fix und fertig war. Verbesserungen, die daran vorgenommen worden sind, bezogen sich nur auf die Nebenprodukte des Prozesses, denen um deswillen eine Beachtung geschenkt werden muß, weil die Engländer nur auf diese Weise das Leblancverfahren gegen das Solvaysche halten konnten. So führte Henry Deacon an Stelle des alten offenen Röstofens den neuen unter Druck stehenden Muffelofen ein. Gossage erfand einen Kokskondenser für Salzsäure, und Hargreaves lehrte in dem nach ihm benannten Prozeß Salzkuchen (Na_2SO_4) direkt herzustellen, indem er schweflige Säure aus Pyrit mit Luft und Dampf zusammen über Kochsalz leitete. Mit dem Sodaprozeß hängen der Deacon- und Weldonprozeß zusammen, da sie die in erster Phase frei werdende Salzsäure in das wertvollere Chlor verarbeiten, das in der festen Form in dem von Tennant eingeführten Chlorkalk allgemeinste Verwendung gefunden hat. Eine weitere Befestigung und Lebensverlängerung des alten Prozesses war die in England im größten Maßstabe betriebene Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen. Diese geschieht entweder nach Schaffner und Mond durch direkte Vermittelung des Sauerstoffes der Luft, oder nach Chance-Claus mit Hilfe von Kohlensäure. Nach diesem letzten Verfahren arbeitet die United Alkali Co.

Die Firma Chance & Hunt in Oldbury, die mit Zementwerken verbunden ist, befaßt sich im größten Maßstabe mit der Wiedergewinnung von Schwefel. Es ist wohl zu begreifen, daß in einem Land, in dem viele große Werke nach Leblanc eingerichtet sind, dem Solvayprozeß durch Verbessern der eigenen Methode Widerstand entgegengebracht wurde. Schließlich aber konnte doch nichts mehr den Siegeszug der Ammoniaksoda aufhalten, die auf dem Wege der kalten Reaktion aus der natürlichen Sole und im festen Zustand gewonnen wird, während Leblanc von dem festen Kochsalz ausgeht, um mit Hilfe hoher Temperatur zu dem kohlensauren Natrium in Lösung zu kommen. Während 1811 der berühmte Physiker Fresnel der erste war, der die Reaktion ausführte, die zum Ammoniaksoda führte, waren es die Engländer Dyar und Hemming, die zuerst den Ammoniakprozeß technisch durchführen wollten, aber an dem allzu großen Ammoniakverlust scheiterten. Auch Schloesing und Rolland, die über das Ammoniumbikarbonat zur Soda gelangen wollten, mußten ihre verhältnismäßig teuere Arbeitsweise verlassen.

1872 gab die bis dahin größte Leblanc-Sodafabrik den Widerstand auf: die Firma Brunner, Mond & Company adoptierte das Solvayverfahren. Nachdrücklicher als Worte können Zahlen die Entwicklung einer Industrie schildern. Es folge hier eine Statistik, die Ernest Solvay selbst auf dem Kongreß in Berlin[1]) mitteilte. Diese ist aus vielen Gründen sehr interessant, denn die vereinigten Solvaywerke, die über die Hauptkulturländer verstreut sind und allein etwa 1 100 000 Tonnen erzeugen, lassen im allgemeinen wenig über ihre Produktion verlauten. Die Tabelle (siehe S. 181) gibt die Weltproduktion an, die an Menge etwas weniger als die Hälfte der Schwefelsäure beträgt, ferner zeigt sie die ganz kolossale Zunahme der Produktion in den letzten Jahren.

Während die größte Schwefelsäurefabrik die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen ist, behauptet die United Alcali Co. in Liverpool diesen Platz in der Alkaliindustrie. Sie beschäftigt allein 12 000 Arbeiter und hat in einem großen Syndikat die meisten Firmen der chemischen englischen Großindustrie vereinigt. Hier werden zur Herstellung von Soda noch beide Verfahren angewendet, die Alkaliwerke sind es, die am hartnäckigsten den Kampf für Leblanc gegen Solvay gekämpft haben. Sie empfehlen für die Glasindustrie ein Natriumsulfat, das in einer besonders gereinigten Qualität einen minimalen Prozentsatz Eisen hat. Die Vorzüge für die Glasmacherei sei

[1]) Berliner Kongreßber. **1**, 116.

Produktion der Soda (in Tonnen).

Jahre	Gesamtproduktion pro Jahr	Jährliche Sodafabrikation		Mittlerer Verkaufspreis in Europa in Francs
		nach Prozeß Leblanc	nach Prozeß Solvay	
1850	150 000	150 000	0	700 ?
1863	300 000	300 000	0	450 ?
1864—1868	375 000	374 000	300	400 ?
1869—1873	450 000	417 000	2 600	280
1874—1878	525 000	495 000	30 000	280
1879—1883	675 000	545 000	136 000	170
1884—1888	800 000	435 000	365 000	120
1889—1893	1 023 000	390 000	633 000	115
1894—1898	1 250 000	265 000	985 000	110
1902	1 760 000	150 000	1 610 000	110

erstens die Billigkeit, da Alkali im Salzkuchen nur die Hälfte des Sodaalkali koste, ferner gebe es ein härteres und glänzenderes Spiegelglas, natürlich so lange kein Blei darin ist. Wenn Soda zwar ein Arbeiten bei niedriger Temperatur und also Kohlenersparnis gestatte, so gebe es doch Veranlassung zu alkalischen Dämpfen, die Oefen und Mauerwerk angreifen. Umgekehrt empfahl die Firma Brunner, Mond & Company, Nordwich, 1900 in Paris, wie auch diesmal in St. Louis Soda für Glasbereitung, wobei keine schweflige Säure entweichen könnte [1]). Die Firma aus Nordwich machte auf ihr reines Natriumbikarbonat aufmerksam, das für Backpulver und als billige und bequeme Kohlensäurequelle für Kohlensäurewässer wegen seines Reichtums an Kohlensäure ausgezeichnet sei und viel gebraucht werde. Als Spezialität empfiehlt die Firma eine Kristallsoda, die in der Luft nicht verwittert, und die den Handelsnamen „konzentrierte Kristallsoda“ hat; es ist das sogenannte Sesquikarbonat ($Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3 + 2\,H_2O$). Diese wird erhalten, wenn man die schnell zu geringem Volumen eingedampfte Lösung des Natriumbikarbonates abkühlen läßt. Der Katalog der Firma gibt genaue Vorschriften zur Verwandlung von Karbonat in kaustische Soda durch Kalk, indem er folgende Punkte hervorhebt:

1. sorgfältige Lösung des Alkali;
2. genügend schwache Sodalösungen;
3. hinzufügen von Kalk in Stücken zu der kochenden Sodalösung;
4. zweistündiges Kochen und Rühren.

[1]) Cf. Otto N. Witt, Chemische Industrie auf der internationalen Weltausstellung zu Paris **1900**, 85.

Gleichzeitig gibt der Katalog eine Skizze des Apparates für den Kaustizierprozeß, um den Seifensiedern das Vorurteil gegen die neue Ammoniaksoda zu nehmen und ihnen deren Anwendung zu erleichtern. Die große Reinheit des Produktes, das vor allen Dingen sehr arm an unlöslicher Substanz und Eisenoxyd ist, geht aus folgender Analyse hervor:

Na_2CO_3	99,428 %
Na_2SO_4	0,060 %
NaCl	0,500 %
$CaCO_3$	0,003 %
$MgCO_3$	0,004 %
Al_2O_3	0,002 %
Fe_2O_3	0,003 %

Die viel weniger reine Leblanc-Soda enthält außerdem noch alle Verunreinigungen der Schwefelsäure. Der auf Kohlensäure berechnete Reinheitsgrad beträgt 58,9 nach englischer Berechnung, denn theoretisch sind nur 56,3 % an CO_2 möglich.

Beim Solvayprozeß besteht nun eine gewisse Schwierigkeit darin, daß man das Chlor des Chlornatriums nicht verwerten kann. Denn das bei der Reaktion entstehende Chlorammonium wird zur Wiedergewinnung des Ammoniaks mit Kalk destilliert und Calciumchlorid ist wertlos. Nach dem englischen Katalog ist folgender Ausweg geschaffen, wonach Mond zur Wiedergewinnung des Ammoniak das Weltonverfahren anwendet, nach welchem Ammoniumchlorid über Magnesiumoxyd destilliert wird. Ueberhitzter Wasserdampf zersetzt das gebildete Magnesiumchlorid, es bildet sich Salzsäure, und Magnesiumoxyd wird frei und kann im Kreisprozeß wieder verwendet werden.

Die alte, 1815 gegründete Firma Joseph Crosfield & Sons, Warrington, stellt Alkaliprodukte aus, die in der Seifenfabrikation angewendet werden. Eine Kollektion von Präparaten sollen an den Löwigprozeß zur Herstellung kaustischer Soda erinnern, der übrigens auch bei Solvay und bei der mit ihm eng verbundenen Brunner-Mond-Gesellschaft angewendet wird. Das Verfahren beruht bekanntlich auf dem Glühen der wasserfreien Soda mit Eisenoxyd. Der Prozeß ist ringförmig, denn das gebildete Natrium-Ferrit wird durch Wasser in Eisenoxyd und Natronlauge zerlegt. Es wird die Reinheit des Produktes von Eisen und Sulfiten besonders hervorgehoben. Spezialität der Firma ist Wasserglas, das absolut frei von Sulfiten sein soll, die sich in den üblichen Handelsmarken befinden. Wir werden Crosfield wieder bei der Seifenfabrikation begegnen.

Elektrochemie. Der modernste Zweig der technischen Chemie ist die elektrochemische Industrie, deren wichtigste und einträglichsten Teile auf dem Gebiete der Metallurgie liegen, speziell auf dem der Kupferraffination. Das nächst wichtige Gebiet, auf dem die Elektrochemie erfolgreich Fuß gefaßt hat, ist Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff und das der Alkalien. Es wird nur das letzte hier besprochen werden, bietet es doch für England besonderes Interesse. Bei der Elektrolyse der Chloralkalien entsteht gleichzeitig und billig Chlor. Dieses vermag das Leblanc-Chlor aus dem Felde zu schlagen und deshalb dem alten, ehrwürdigen Prozeß seine letzte Stütze zu nehmen.

Die Elektrolyse der Alkalien geschieht mit geschmolzenen oder mit gelösten Salzen. Um die durch die Wirkung des elektrischen Stromes entstandenen Alkalien zu isolieren, bedient man sich entweder eines Diaphragmas, das in Griesheim eine vollendete Form erhielt, oder einer Glocke, womit in Aussig gearbeitet wird; die größten elektrolytischen Alkaliwerke der Welt, Castner & Kellner, benutzen das Quecksilber zur Fixierung des elektrolytisch entstandenen Alkalimetalls. Das Quecksilberverfahren gibt eine hohe Stromausbeute. Auf diese Erfindung des Amerikaners Castner hin wurde 1895 die Gesellschaft gegründet. Die Folge war, daß der Preis für Natrium auf ein Drittel fiel. Die Geschichte dieser Fabrik ist eng mit der rapiden Entwicklung der Aluminiumindustrie verbunden, denn die Castner & Kellner-Werke stehen auf den Schultern der Aluminium-Company, Oldbury. Zu einer Zeit als die Herstellung des Aluminium durch Reduktion mit Natriummetall geschah, suchte Castner durch Beschaffung von billigem Natrium diesen Prozeß zu fördern, was ihm auch im vollsten Maße gelang. Jedoch entwickelten sich die elektrolytischen Prozesse zur Herstellung des Aluminiums durch Heroult, Kiliani und Hall derart, daß der Castnersche Preis von 20 auf 6 sh. herabgesetzt werden konnte. Hierin konnte das Natriumverfahren der Konkurrenz nicht mehr folgen und nun wendete sich das Werk, unter verändertem Namen, nur noch der Herstellung des Natriums zu. Diese Richtungsänderung zeigt das sehr interessante Anpassungsvermögen einer Industrie, die infolge einer durch Preissturz veränderten Marktlage und durch den Daseinskampf gezwungen wird, sich an den lohnenden Betrieb zu halten. Zudem erfand Castner jetzt eine zweite Methode, indem er geschmolzene kaustische Soda bei einer Temperatur der Elektrolyse unterwarf, die wenig oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Mit der Weiterentwicklung des elektrolytischen Verfahrens stieg auch die Verwendbarkeit des Metalls, man brauchte es zur Synthese des Antipyrins, zur Herstellung von Cyankali aus Ferro-

cyankalium, zur Gewinnung von Natriumsuperoxyd durch Oxydation von Natrium an der Luft, zur Bereitung von Natriumamid durch Behandlung mit Ammoniak. Kohle reduziert das Amid zu Cyankalium, das in den Goldminen Verwendung findet. Eine neue Anwendung fand der Prozeß auf die elektrolytische Reinigung der Natronlauge ohne Diaphragma, die darauf beruht, daß ein kontinuierlicher Strom von Quecksilber auf der einen Seite des Apparates Natrium durch Elektrolyse löst und es auf der andern Seite an Wasser abgibt. In ein neues Entwicklungsstadium trat das Verfahren ein, als es gelang, das Leben der Kohleelektroden dadurch zu verlängern, daß man sie vorher durch starken elektrischen Strom weißglühend machte. Diese in Oldbury gemachte Erfindung wird jetzt von der Acheson-Company an den Niagarafällen ausgeführt. Der elektrolytische Hargreaves-Birdprozeß zielt auf die Darstellung von Natriumkarbonat ab, er wird in großem Stile in Cheshire ausgeführt. Diesem prophezeit Brandeis-Aussig[1]) kein langes Bestehen.

Die Brauchbarkeit der Castnerschen Verfahren geht daraus hervor, daß eine Menge angesehener Firmen sich ihrer bedienen. Es seien hier folgende genannt:

The Cassel Gold Extracting Co. of Glasgow,
The Castner Electrolytic Alkali Co. of Niagara Falls,
The Electro-Chemical Co. of Niagara Falls,
Roßler & Haßlacher of Perth-Amboy,
Die deutschen Solvay-Werke, A.-G. in Bernburg,
Solvay of Jemeppe,
Société d'Electro-Chimie of Cavet,
Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst.
Elektro-Chemische Fabrik Natrium, in Rheinfelden.

Also auch die Solvaywerke, die auf den Lorbeeren Solvays nicht ausruhen wollen, benutzen Castners Verfahren. Diese Werke sind rastlos bemüht, an der Spitze der Sodaindustrie zu bleiben, sie folgen dabei der Ueberzeugung, die Solvay[2]) 1903 in Berlin aussprach: daß die Industrie ein fortwährender Kampf ist, dem die Schläfer unterliegen, während diejenigen siegen, die vertrauensvoll und unermüdlich sich auf wahrhaft rationelle Methoden stützen.

Schwefelsäureindustrie. Die Schwefelsäureindustrie in ihrer neuen Entwicklung ist bereits bei der Besprechung des Kontaktprozesses

---

[1]) Ueber die Anwendung der Elektrolyse in der Industrie. Kongreßber. **4**, 463.

[2]) Berliner Kongreßber. **1**, 117: Coup d'oeil rétrospectif sur le procédé de la soude d'ammoniaque.

erwähnt worden. Chapman & Messel, Spencer stellten verschiedene Proben rauchender Schwefelsäure aus, die wechselnden Aggregatzustand hatten; die 100- und 45 %igen waren fest, die 60- und 20 %igen waren flüssig.

Um einen Vergleich über die Schwefelsäureproduktion der einzelnen Länder ziehen zu können, folgen die Zahlen aus Lunges Handbuch, welche auf Hasenclevers Vorschlag in 100 %ige Schwefelsäure umgerechnet sind[1]).

1900	Großbritannien	992 400	Tonnen	(aus Kiesen)
		100 000	„	(aus Schwefel)
	Amerika	863 282	„	(aus Kies und Schwefel)
		75 000	„	(aus Blenden)
1901	Deutschland	878 000	„	
1895	Frankreich	492 000	„	
	Italien	200 000	„	
	Oesterreich	200 000	„	
	Belgien	164 000	„	
	Rußland	125 000	„	
	Japan	50 000	„	
	Spanien, Schweden, Norwegen	75 000[2])	„	
	Weltproduktion ca. . .	4 214 000	Tonnen	

Also auch hierin steht England an der Spitze. Während nach Lunge (l. c.) Großbritannien innerhalb 20 Jahren einen Zuwachs von etwa 25 % in der Produktion der Schwefelsäure erfahren hat, beträgt der in Amerika innerhalb 10 Jahren 100 %. In gewaltigem Tempo nähert sich aber auch Deutschlands Produktion der englischen, denn es fabrizierte 1882 ca. 280000 Tonnen, 1901 bereits 878000 Tonnen und 1904 ca. 1014520 Tonnen[3]).

Schwefel. Die Verwendung des Schwefels in industrieller Hinsicht ist eine außerordentlich wechselvolle gewesen. Ursprünglich war der Schwefel das Hauptausgangsmaterial der Schwefelsäure. Einer geschäftlichen Manipulation, nämlich der Preisschrauberei der Inhaber des Schwefelmonopols, ist es zu danken, daß im Jahre 1838 etwa

[1]) Cf. auch Berliner Kongreßber. **1**, 613.

[2]) Aus der Chemiker-Zeitung **1903**, 186 ergänzt. Da der nicht sichere Betrag verhältnismäßig klein ist, wird er in die Tabelle eingefügt, um einen Ueberblick der Weltproduktion zu ermöglichen.

[3]) Nach Max Hasenclever, Zur Lage der chemischen Großindustrie: Chemische Industrie **1905**, 52.

15 Patente in England heraus kamen, die eine neue billigere Quelle in den Pyriten erschlossen. Nun stürzte der Preis von 4 Pfd. auf 2 Pfd. 5 Schilling pro Tonne. Aber doch konnte Schwefel den Pyrit nicht wieder verdrängen. Wenn die Ausfuhr des Schwefels aus Sizilien sich trotz dieses Ausfalls nicht vermindert hat, so ist nach A. W. v. Hofmann der Umstand daran schuld, daß die kommenden kriegerischen Zeiten und die Entwicklung der Bergwerkstechnik ungeheure Mengen von Schwarzpulver benötigten. Als nun nach Erfindung des rauchlosen Pulvers das Schwarzpulver seine Rolle ausgespielt hatte, war ein neues Absatzgebiet für Schwefel die sich rapid entwickelnde Holzpapierindustrie, so daß nicht ein Sinken, sondern sogar ein Steigen des Schwefelexportes eintrat. Walter F. Reid[1]) schätzt die Menge Schwefel, die für das Holzganzzeug jährlich gebraucht wird, auf 170000 Tonnen, indem er das Verhältnis von Schwefel zu Holzganzzeug wie 140 : 1000 annimmt. Die Hauptquelle für Schwefel ist mit 90 % der Weltproduktion Sizilien; in das andere Zehntel teilen sich Italien mit 40000 Tonnen, Japan mit 20000, und die Vereinigten Staaten (7000 Tonnen). Die Produktion aller dieser Länder außer Amerika ist eine konstante, hier aber ist sie beständig gestiegen, ohne jedoch bisher bedrohliche Dimensionen angenommen zu haben. Es ist wohl in der kaufmännischen Natur begründet, wenn die Inhaber der sizilianischen Schwefelgruben jede günstige Konjunktur zu Preissteigerungen ausnutzten. Infolge der Wiedererlangung des Schwefels nach Chance-Claus aus dem Leblancprozeß erstand dem natürlichen Schwefel eine gefährliche Konkurrenz, die einen vorübergehenden Preissturz zur Folge hatte. Dieses Schwanken des Preises ist für eine Industrie nicht günstig, die jährlich 40000 Tonnen brauchte. Aus dieser Ueberlegung heraus entstand 1896 die Anglo-Sicilian Sulphur Company, die mit einem Kapital von 1000000 Pfd. Sterl. gegründet wurde. Dadurch wurde eine Beständigkeit des Preises herbeigeführt, welche in den 7 Jahren des Bestehens der Gesellschaft nur Schwankungen von 5 Schilling pro Tonne erfahren hat. Gleichzeitig kontrolliert die Gesellschaft 60 bis 70 % der Schwefelproduktion in Sizilien, hat also dadurch ein Uebergewicht in der Schwefelindustrie erworben, die in Sizilien 60000 Arbeiter beschäftigt. Um den Beweis für den steigenden Schwefelexport zu erbringen und um den Umfang der Schwefelproduktion darzutun, sei folgende Tabelle (S. 187) mit Auswahl abgedruckt.

---

[1]) Britischer Katalog S. 43.

Schwefelexport aus Sizilien (in Tonnen)[1]).

Jahr	Vereinigte Staaten	Frankreich	Italien	Großbritannien	Deutschland	Im Ganzen
1890	106 656	71 790	40 231	26 213	15 703	344 763
1891	97 520	56 168	42 212	23 408	10 629	293 323
1892	84 450	73 176	38 711	24 853	14 326	309 536
1893	83 911	89 736	54 487	27 453	16 259	349 192
1894	105 773	56 932	49 895	22 165	16 437	328 930
1895	99 227	69 696	49 349	24 043	15 472	347 636
1896	124 923	76 739	54 009	21 913	15 680	396 745
1897	119 712	80 934	71 460	24 941	3 637	411 691
1898	139 252	91 688	59 744	18 933	27 347	443 711
1899	128 841	100 907	77 758	20 747	26 699	470 965
1900	162 236	105 640	91 676	22 626	30 832	543 632
1901	144 123	74 264	70 774	23 189	24 300	459 066
1902	169 458	68 968	41 059	25 428	27 240	463 876
1903	158 183	77 825	44 341	19 105	33 089	475 663

Beim Durchsehen der Tabellen scheint der Betrag an Schwefel, der nach England geht, recht klein im Vergleich zu anderen Staaten zu sein. Von den in England nötigen 40 000 Tonnen werden aus Sizilien die Hälfte importiert, die andere Hälfte wird aus den Alkalirückständen regeneriert. Sollte es vielleicht reine Menschenfreundlichkeit sein, wenn England den Verkauf des Schwefels an sich genommen hat, um der Welt einen nicht schwankenken Schwefelpreis zu verschaffen?!?

Mit Rücksicht auf den gewaltigen Export von Schwefel nach den Vereinigten Staaten hatte die Anglo-Sicilian Sulphur Company eine sehr umfangreiche Ausstellung ihrer Produkte veranstaltet.

Die Salpeterprobleme. Das Problem, dem die moderne chemische Technik mit Rücksicht auf die sich erschöpfenden Salpeterlager in Chile das meiste Interesse entgegenbringt, ist die Verwertung des Luftstickstoffes zu Salpetersäure oder zu Cyanverbindungen. Vorläufig wird die ganze Menge der Salpetersäure aus Chilesalpeter durch Zersetzen mit Schwefelsäure gewonnen. Wegen der Gefährlichkeit beim Transport der Säure wird in Großbritannien Salpetersäure von den Hauptkonsumenten, und das sind die Fabrikanten der Explosivstoffe, selbst hergestellt. Auf diese Weise gibt es in dem vereinigten Inselreiche 90 derartige Fabriken. Augenblicklich wird im technischen Maßstabe direkt aus der Atmosphäre durch Vermittlung der Elektrizität noch keine

[1]) Britischer Katalog S. 48.

Salpetersäure hergestellt, denn die Company of Atmospheric Products am Niagara ist wieder eingegangen, sie hatte nicht genügendes Kapital. Die Firma Siemens & Halske und die Gesellschaft an den Niagarafällen haben jedenfalls die Möglichkeit der Ausführung bewiesen. Charles Doremus erwähnt in den Kongreßberichten Band 4, S. 717 unter den Männern, die sich durch die Ausarbeitung des Prozesses verdient gemacht haben, Bradley, Lovejoy und Freeman. Der Nachteil dieser Methode ist nur der, daß neben Salpetersäure auch salpetrige Säure gewonnen wird. Sobald die dadurch hergestellten Salze zur Düngung verwendet werden sollen, wirken sie wegen der Nitrite giftig; vorher ist also eine neue und verteuernde Reinigung nötig. Die englischen Aussteller von Salpetersäure aus Salpeter waren: Berk & Co. und White & Sons, London.

Cyanindustrie. Auch die Entwicklung der Cyanindustrie ist lehrreich, indem sie zeigt, wie eine neue Verwendung eines Stoffes neue Methoden zur Herstellung desselben im Gefolge hat. Sie stammt bei den Cyaniden aus der Zeit, in der Mac Arthur-Forrest die Löslichkeit des in den Tailings fein verteilten Goldes in Cyankali technisch zu verwerten lehrte. Auf diese Weise wurde 1887 die Goldindustrie der Welt revolutioniert und von diesem Augenblick an wurde Transvaal das erste Goldland der Erde. Dazu kam noch die Entdeckung des Siemens & Halskeprozesses zur elektrolytischen Gewinnung des Goldes aus diesen Cyannatriumlaugen. Wenn bei Entdeckung neuer Goldfelder die Menschheit jedesmal vom Goldfieber ergriffen wird, so scheint sich der Fluch auch noch weiter auf die Bearbeitung des Metalls zu beziehen; denn die zu Patenten angemeldeten Erfindungen auf dem Gebiete der Cyanide in den letzten Jahren waren Legionen.

Die jetzige Fabrikation von Cyaniden vollzieht sich nach fünf Methoden, die sich verschiedener Ausgangsmaterialien bedienen:

1. aus Ferrocyankalium;
2. aus Melasse;
3. synthetisch aus Ammoniak, Kohle und Alkali;
4. aus Sulfocyaniden;
5. synthetisch unter Verwendung des Luft-N.

1. Die Gaslight & Coke Company Beckton, London, stellt jährlich 2000 Tonnen Ferrocyanide her. Sie benutzt die Reinigungsverfahren des Gases, die von Foulles in Glasgow, Wilton in Beckton und Bueb aus Dessau ausgearbeitet worden sind: das noch nicht von Ammoniak befreite Gas wird durch eine konzentrierte Eisensalzlösung geführt, wobei Cyan als Ferrocyanammoniak zurückbleibt. Aus Ferro-

cyanalkalien wird etwa die Hälfte aller Cyanalkalien hergestellt, indem man Natrium auf das gelbe Blutlaugensalz einwirken läßt.

2. Eine neue, aber viel reichere Cyanquelle ähnlicher Natur erschloß Bueb, der die Melasseschlempe der Strontianentzuckerungs-Anstalten der trockenen Destillation unterwarf. Die entstandenen Gase, die viel mehr Ammoniak und Cyan als die aus Kohle enthielten, wurden in Aetzalkali absorbiert, wobei Lauge von Cyankali erhalten wird [1]). 1903 sollen bereits 2000 Tonnen auf diese Weise hergestelltes Cyankali auf den Weltmarkt gebracht worden sein, während der Weltkonsum 6000 Tonnen, nach Beilby dagegen das Doppelte beträgt.

3. Die synthetischen Methoden werden vor allem in England und Deutschland geübt. Die Cassel Gold Extrakting Company in Glasgow (die älteste und größte dieser Art) arbeitet nach dem Beilbyprozeß, bei dem gasförmiges Ammoniak in Gegenwart von geschmolzener Pottasche und Kohle zersetzt wird. Beilby vermied den nassen Weg, indem er direkt auf dem ersten Wege das Produkt herstellte. Das charakteristische der Methode ist folgendes: der Schmelzpunkt der Reaktionsmasse wird durch Zusatz von fertigem Cyanid herabgesetzt; in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, wird neues Rohmaterial zugefügt, infolgedessen bleibt die Masse so dünnflüssig, daß sie durch Filtration vom geringen Ueberschuß an Kohle befreit werden kann.

Siepermanns Prozeß, den die Staßfurter chemische Fabrik eingeführt hat, benutzte dasselbe Ausgangsmaterial, aber sie muß zur Reinigung ihres Produktes den nassen Weg beschreiten, denn das Reaktionsprodukt der rotglühenden Retorten, das durch die Einwirkung von Ammoniak auf eine poröse Mischung von Alkali und Kohle entstanden war, ist wegen viel Kohle unschmelzbar, es enthält noch Cyanate, Karbonat und Aetzkali. Die Castner Kellner Alkali Company bildete den nach Castner genannten Prozeß aus, um dem Natrium ein neues Absatzgebiet zu gewinnen. Geschmolzenes Natrium läßt man über glühende Kohlen laufen und gleichzeitig einen Ammoniakstrom entgegen gehen. Wie Rößler [2]) mitteilt, setzt sich der komplizierte Prozeß aus folgenden Gleichungen zusammen:

1. $Na + NH_3 = NaNH_2 + H$;
2. $2NaNH_2 + C = Na_2N_2C + H_2$;
3. $Na_2N_2C + C = 2NaCN$;
4. $NaCN + NaNH_2 = Na_2N_2C + H_2$.

[1]) Berliner Kongreßber. **1**, 633 und **2**, 531.

[2]) Rößler, Cyan unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen Cyanidverfahren. Berliner Kongreßber. **1**, 644.

Rößler macht dazu noch die Bemerkung, daß dieses Beispiel zeigt, wie nicht immer die Billigkeit der Ausgangsmaterialien, sondern gute Ausbeuten, geringe Abnutzung und Einfachheit der Apparate und Vereinfachung des Endprozesses den Erfolg garantieren.

4. Nach dem englischen Katalog[1]) wird der Raschenprozeß bei der United Alkali Company angewendet. Sulfocyanide werden durch Salpetersäure oxydiert, Schwefel verwandelt sich in Schwefelsäure, während Blausäure frei wird, die in Kalilauge aufgefangen wird. Die Stickoxyde werden durch Luft oxydiert und dem Kreisprozeß zurückgegeben. Die im Vakuum eingedampfte Cyanidlösung kommt in der sogenannten „nodular form" in den Handel.

Die Sulfocyanide können synthetisch nach Geleé aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak hergestellt werden; oder man gewinnt sie direkt aus der Blausäure des Leuchtgases, indem zwischen den Ammoniakskrubber und Teerscheider ein Wasserwäscher eingeschaltet wird, der außerdem mit Schwefelstücken gefüllt ist. Unter Mitwirkung des Ammoniaks im Gas wird Sulfocyanammon gebildet, das dann über Kalk zur Wiedergewinnung des Ammoniaks destilliert wird. Das Rhodanammon enthält 98 % des gesamten Cyans im Gase. Nach diesem Verfahren wird erfolgreich von der British Cyanid Company in Oldbury gearbeitet.

Sulfocyanid wird auch durch Erhitzen mit fein verteiltem Eisen in Ferrocyanid verwandelt.

5. Die Bestrebung, den Luftstickstoff für Cyanverbindungen nutzbar zu machen, ist zwar schon viele Dezennien alt, eine praktische Verwertung hat diese Erkenntnis erst in unseren Tagen erfahren. Die Firma Swan & Kendall stellte in St. Louis Cyankali aus, welches aus Luftstickstoff, Kohle und Pottasche hergestellt war. Das prinzipielle dieser Methode ist der Gebrauch einer Nickelretorte, welche in eine größere aus demselben Metallblech eingesetzt ist; zwischen beiden zirkuliert während der Operation Wasserstoff[2]). Die Retorten werden auf 3000° erhitzt. Der Katalog rühmt dem vorläufig nur im kleinen gewonnenen Cyankali eine Stärke von 93 bis 98° nach und behauptet, daß dieser Prozeß ökonomischer als alle ähnlichen arbeitet. Die Retorten werden zunächst mit reiner Kohle und dann mit der reinsten Handels-Pottasche und schließlich mit Stickstoffgas beschickt. Dieses wird dadurch erhalten, daß man atmosphärische Luft in mäßigem Tempo

[1]) S. 77.

[2]) Britischer Katalog S. 176, Swan.

durch glühende Kohlen in einen eisernen Zylinder und dann durch einen Kalkreiniger streichen läßt. Der so gewonnene Stickstoff hat eine Reinheit von 96 bis 98 %.

Während die skizzierten Verfahren dazu beitragen, die Ueberproduktion des Cyankali zu vermehren, das in der Goldindustrie, in der Indigobereitung und für Ferrocyansalz eine immerhin beschränkte Verwendung findet, wären neue Absatzgebiete in der Technik sehr erwünscht. Dr. G. Erlwein von der Firma Siemens & Halske, Berlin, machte unter Benutzung der Patente von Frank und Caro die technische Entdeckung des „Kalkstickstoffs", der als Düngemittel von Bedeutung ist. Er erschloß damit den Cyanverbindungen ein neues Gebiet, denn „Kalkstickstoff" ist Calciumcyanamid, das durch Umschmelzen mit Soda und Kohle über das Dicyandiamid in Cyanid verwandelt werden kann. Calciumcyanamid entsteht, wenn im elektrischen Ofen Stickstoff entweder über Calciumcarbid oder billiger über Kalk und Kohle geleitet wird.

Nachdem gezeigt worden ist, daß der Konkurrenzkampf eine Ueberproduktion an Cyankali und vielleicht auch an praktischen Methoden geschaffen hat, soll an den Tabellen Beilbys[1]) die schnelle Entwicklung und die Ausdehnung der jungen und schönen Industrie gezeigt werden, die zu ihrer Weiterentwicklung nur noch neue Absatzgebiete braucht.

Produkte der Cyanidwerke in Europa im Jahre 1902.
(In Tonnen von 100 % Cyanid pro Jahr.)

Deutschland.	
Synthetisch	1 500
Aus Schlempe	800
Aus Gas	200
	2 500
Frankreich.	
Aus Gas	300
Aus Schlempe	0
	300
Großbritannien.	
Synthetisch	3 500
	1 300
	4 800
Deutschland, Frankreich, Großbritannien.	
Aus Natrium	5 000

[1]) Berliner Kongreßber. **1**, 633.

Zusammen.

Gegenwärtige Produktion . . .	12 600
Zuwachs	3 100
Zukünftige Produktion	15 700

Alaune. Ein geschmackvolles Arrangement hatten die Alaunwerke Peter Spence & Sons getroffen. Dekorativ war eine Reihe von prachtvollen, regelmäßig entwickelten einzelnen Alaun-Oktaedern ausgestellt, die das Resultat monatelangen Wachsens waren. In kleineren Kristallen zeigten sich die Alaune der seltenen Erden, wie die des Caesiums, Rubidiums und Thalliums. Jeder Chemiker konnte an dem schönen Spiel der Natur, das sich in diesen Kristallisationen offenbarte, seine Freude haben. Jedenfalls war die Aufmachung geeignet, auf die Firma aufmerksam zu machen. Ein Büchlein mit Notizen über das Geschäft wurde überreicht, das in russisches, mit Eichenrindenextrakt gegerbtes Kalbleder gebunden war, und dessen Farbe aus basischem oxalsaurem Kalititan mit einem Zuschuß von Phosphin und Auramin bestand. So war schon durch das Aeußere des Büchleins auf den neuen Produktionszweig der Firma hingedeutet: Es ist die Fabrikation der Titansalze, die als Säure sich in den Rückständen des zu Aluminiumsulfat verarbeiteten Beauxits befinden. Die größte Anwendung fand bisher die mit der Gerbsäure reagierende Titansäure bei pflanzlich gegerbten Ledern, auf denen sie gelblich-braune Töne hervorruft; gleichzeitig ist sie als gerbsaures Salz eine Beize für organische Farben. Die bemerkenswertesten Eigenschaften der anorganischen Titanfärbungen sind ihre Seifen-, Alkali- und Feuerbeständigkeit. Letztere macht die Titansalze besonders für künstliche Seide geeignet. Wenn die Titansalze sich einbürgerten, so wäre den wegen ihrer Unzerstörbarkeit so wertvollen anorganischen Farben, denen man jetzt erhöhtes Interesse entgegenbringt, ein neuer Repräsentant zugefügt. Der englische Katalog macht darauf aufmerksam, daß Spencer seinerzeit den Preis für Alaun um 30 bis 40 % erniedrigte, indem er im Kohlenschiefer ein neues Ausgangsmaterial fand. Aus dem unreinen Schiefer erhielt man infolge des ausgezeichneten Kristallisierungsvermögens des Alauns ein Produkt von hoher Reinheit. Da es aber bei der praktischen Verwendung nur auf das Aluminium ankommt und man deshalb beim Alaun Alkalisulfat und 24 Moleküle Wasser mit in Kauf nehmen muß, um die Garantie eines reinen Produktes zu haben, ist natürlich Aluminiumsulfat praktischer, das direkt aus reinem Beauxit hergestellt werden kann. Dieses Sulfat verdrängt

auch immer mehr den Alaun. Besondere Hoffnung bringt die Firma dem vor kurzem in den Handel gebrachten basischen Aluminiumsulfat der Formel $Al(OH)SO_4$ entgegen. Auch neue Anwendungsgebiete hat die Firma ihren Alaunen erschlossen, indem sie sorgfältig durch Patente geschützte Wasserreinigungsmethoden ausarbeitete. Die Reinigung des Wassers durch basisches Sulfat wurde auf der Ausstellung in zwei auf weißem Grunde stehenden Zylindern gezeigt, der eine enthielt ein leicht gelblich gefärbtes Wasser, während der Inhalt des anderen kristallklar war. Das Aluminium, das seine Schuldigkeit getan hatte, lag mit den Verunreinigungen verfärbt auf dem Boden des Gefäßes, beweisend, daß der Reiniger nicht in der Flüssigkeit verbleibt, sondern wieder ausfällt. Ein Anhang des Büchleins zählt 88 Patente auf, welche die Firma seit ihrem Bestehen genommen hat, von denen 16 seit 1900 erst bestehen.

Explosivstoffe. Es ist wohl verständlich, wenn das welterobernde England ein besonderes Interesse an der Explosivindustrie hat. So behauptet man in England, daß die Erfindung des Schießpulvers nicht von Schwarz, sondern von Roger Bacon gemacht wäre. Die Anteile, welche die Engländer in der Gegenwart an der Entwicklung der Schießstoffindustrie haben, sind jedenfalls kontrollierbarer. Es wären hier vor allem die Verdienste von Sir Frederick Abel zu nennen, der die bestbekannten militärischen Explosivkörper einführte. Das erste moderne, rauchlose Schießpulver, das durch Besprengen mit Alkohol und Aether gelatiniert war, stellte Walter Reid her[1]), der es als das wohlbekannte E. C. Pulver der Explosives-Company Stowmarket übergab. Das erste rauchlose Pulver aus Holz, das aber seiner voluminösen Form wegen keine allgemeine praktische Verwendung finden konnte, erfand bekanntlich ein deutscher Hauptmann namens Schultze. Abel setzte das Kordit zusammen, welches seinen Ursprung der Beobachtung verdankt, daß die mit Nitroglyzerin getränkte Schießbaumwolle der Nitrozellulose allein überlegen war. Jetzt stellt sich das Kordit als ein mit Aceton gelatiniertes Gemisch dar aus 18 % Nitroglyzerin, 73 % Schießbaumwolle und 5 % gallertartige Kohlenwasserstoffe. Der Name stammt von dem bindfadenähnlichen (cord-like) Aussehen, das es bei seiner Herstellung hat. Auch die modernen Zündhütchen werden als eine englische Erfindung des Geistlichen Forsyth in Aberdeenshire[2]) bezeichnet.

Ebenfalls in Feuerwerkskörpern leistet England Bedeutendes, so

[1]) Britischer Katalog S. 97.
[2]) Britischer Katalog S. 94.

daß die Fabriken von Brock & Pain einen Weltruf genießen. Das Haus Pain & Sons, welches im Jahre 1850 gegründet wurde, beschäftigt allein 550 Arbeiter. Die Gesamtzahl von Fabriken, die sich mit der Herstellung von irgendwelchen Explosivkörpern beschäftigen, betrug im Jahre 1902 nicht weniger als 150; davon stellten 6 Fabriken Dynamit und Sprengpulver im allgemeinen her, 22 machten Nitrokörper, wie Schießbaumwolle und rauchlose Pulver, 14 fabrizierten Zünder und 14 Nebelsignale. Nicht nur das Kordit der Explosive-Gesellschaft, sondern auch die Dumdumgeschosse riefen bei dem Beschauer die Erinnerung an den Burenkrieg wach. Wie die liebenswürdigen Führer der Jury durch die Ausstellung erzählten, hatten die Geschosse ihren Namen nach der indischen Stadt Dumdum, wo die Sprengwirkung der durch Abfeilen der Stahlmantelspitze geöffneten Kugel zuerst von einem Soldaten beobachtet wurde.

Die modernen Mordmittel, die Patronen und Geschosse aller Größen, die imposant in dem Schaukasten der Nobel-Explosives Co. zusammengestellt waren, mahnten daran, daß die Zeiten des Völkerfriedens noch nicht gekommen sind.

Nickel. Die wichtige Rolle, die Nickel in der Technik spielt, verdankt es wesentlich den Eigenschaften, die seine Legierungen mit Eisen haben, denn ein Zusatz von Nickel zu Stahl erhöht dessen Festigkeit ungeheuer, so daß er zu Panzerplatten und ähnlichem gebraucht werden kann.

Der erste, der auf die Legierung Nickeleisen hinwies, war Liebig, er schreibt in den Annalen II, 237 unter Nickelstahl:

> Das von H. Wolf in Schweinfurt hergestellte Nickeleisen nimmt ebenfalls herrliche Damaszierung an und eignet sich vorzüglich zu feinen Schlosserarbeiten, Flintenläufen, denen es eine seltene Schönheit gibt.
>
> Wir sind überzeugt, daß diese so nützliche Anwendung des Nickels das allgemeine Interesse in Anspruch nehmen wird.

Nickel findet außerdem eine große Anwendung zu Münzen, zum Vernickeln, zu Gefäßen etc.

Wenn die Gewinnung des Nickels in das Gebiet der Metallurgie gehört, das hier nicht behandelt werden soll, so ist doch der neue Reinigungsprozeß über Nickel-Kohlenoxyd von allgemeinem chemischen Interesse. Die Mond-Nickel-Company stellte eine Reihe von Proben aus, welche die Herstellung von Nickel aus Nickel-Kupfererzen nach dem neuen Prozeß zeigen sollen. Da Nickel außer dem Eisen das einzige

Metall ist, das nach der Erfindung von Carl Langer und Ludwig Mond das gasförmige Karbonyl gibt, so ist diese Methode besonders interessant. Es ist ihr zunächst von Fachkreisen wenig Vertrauen entgegengebracht worden, was wohl in der Schwierigkeit von vielen zu beachtenden „Kleinigkeiten" lag, die nur das Genie eines Ludwig Mond überwinden konnte. Während die Versuchsanlage zu Smithwick 1900 80 Tonnen Nickel produzierte, beschäftigt die am 20. September 1900 konstituierte Mond-Nickel-Company heute bereits gegen 300 Arbeiter. Das aus diesem Prozeß hervorgehende Nickel hat den Vorzug kobaltfrei und von einer bisher noch nicht gekannten Reinheit zu sein. Es mögen einige Analysen folgen:

Nickel	99,82	99,43	99,61 %
Eisen und Aluminium	0,10	0,43	0,13 %
Schwefel	0,068	0,0099	— %
Kohlenstoff	0,07	0,087	0,18 %
Kupfer	—	—	0,01 %
Unlöslicher Rückstand	—	0,073	0,04 %

Der Prozeß selbst wurde auf der Ausstellung durch ein Schema erläutert, welches vier Fabrikationsphasen erkennen ließ.

1. Das durch Bessemern angereicherte Nickel-Kupfer wird mit Schwefelsäure behandelt, wobei ein großer Teil des Kupfers in Lösung geht, der später als Kupfersulfat auskristallisiert.

2. Der extrahierte Rückstand wird einem Reduktionsprozeß durch Wassergas unterworfen.

3. Nun läßt man darauf bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd einwirken, das sich mit dem Nickel verbindet.

4. Das Nickel-Kohlenoxydgas wird in einen Zersetzer geleitet (Decomposer), wo es auf ca. 200 ° erhitzt wird. Das bei der Zersetzung frei werdende Kohlenoxyd wird für den Prozeß zurück gewonnen.

Kraftgas. Wenn auch die vor 23 Jahren ausgesprochene Prophezeiung von Sir Frederick Ramwell noch nicht erfüllt ist, daß in 50 Jahren die Dampfmaschinen von der Bildfläche verschwunden sein und nur noch in Museen stehen würden, so ist man doch heute allgemein der Meinung, daß die Zukunft der Kraftentwicklung den Gasen gehört. Derselbe Mann, der auf dem Gebiete der Alkaliindustrie und der Nickelgewinnung Hervorragendes geleistet, hat auch hier neue Wege gewiesen. Mond [1]) stellte ein Modell seiner Gaserzeugungsanlage mit der Apparatur zur Ammoniakgewinnung aus. Das durch Destillation

[1]) In Kassel geboren.

von Kohlenstaub oder bituminöser Schiefer erzeugte Gas kostet beinahe nur die Betriebskosten, weil Ammoniak gewonnen wird.

Denn eine Tonne Kohle kostet	6,0 Mark
Das daraus gewonnene Ammonsulfat . . .	4,5 „
Die Kosten betragen also	1,5 Mark

Die Grundidee des Prozesses ist, die Bildung von Teer zu vermeiden und vermittels Wasserdampf die Temperatur so niedrig zu halten, daß eine Zersetzung der Ammonsalze nicht eintreten kann. Die Destillationsprodukte streichen durch eine heiße Zone des Ofens, wo der Teer zerstört und in Gase verwandelt wird. Ein durch Injektion erzeugter Luftstrom, der mit einer großen Menge Wasserdampf beladen ist, saugt die Destillationsprodukte im Gaserzeuger an und führt sie durch frisches Brennmaterial. Die Dampfmenge ist verhältnismäßig groß, indem sie 2,5 Tonnen Dampf für jede Tonne Heizmaterial beträgt. In diesem Ueberschuß von Dampf besteht das Charakteristische des Mondsystems, indem dadurch die Temperatur niedrig gehalten wird, was Klinkerbildung und Ammoniakzersetzung vermeidet. Das Gas hat noch verschiedene Reinigungsprozesse durchzumachen: es passiert einen Wassersprühregen und dann eine dünne, aber auf konstanter Konzentration gehaltene Säure, um schwefelsaures Ammon zu bilden. Die dem Wasser erteilte Hitze wird in dem Prozeß wieder ökonomisch verwertet. Das endgültige Gas enthält etwa 29 Volumenprozent Wasserstoff. Aus einer Tonne Kohle werden 140 000 bis 160 000 Kubikfuß gewonnen, die 2000 P.S. pro Stunde erzeugen [1]).

Durch Parlamentsakte hat eine Gesellschaft in South-Staffordshire, eine andere in E.-Worcestershire die Erlaubnis zur Produktion von Heizgas erhalten unter der Bedingung, daß 1 cbm 1100 W. hat.

Kerzen und Seifen, Glyzerin. Die Firma Price, Patent Candle Company marschiert seit einem Menschenalter an der Spitze der Stearin- und Kerzenindustrie, und beschäftigt über 2000 Arbeiter. Während die Firma neben Palmenöl und Talg besondere Aufmerksamkeit den Mineralölen und vor allen Dingen den Paraffinen zugewendet hatte, bildete die Firma J. C. Field, London, die dasselbe Arbeitsgebiet hat, die Bearbeitung der Wachse und Ozokerite zu einer Spezialität aus. Die Gesellschaft von Price erleichterte das Studium ihrer Ausstellung durch Verteilung von in Leder elegant gebundenen Büchern, welche

[1]) Cf. Fischer, Jahresber. f. chem. Technologie **1901**, I, 137; **1902**, I, 99; **1903**, I, 56. — Britischer Katalog S. 134 ff.

Daten über die Geschichte ihrer Kerzenfabrik, Photographien aus ihren Werkstätten und Notizen über die soziale Lage der Industrie enthielten. Die besonderen Verdienste der Firma, die 1830 gegründet ist, bestehen in der Einführung des Palmöls[1]) zur Fabrikation von Fettsäuren und darin, daß sie zuerst reines technisches Glyzerin herstellten. Dann führten sie eine einfache und ökonomische Methode zur Raffinierung des Paraffins ein. Sie nehmen das Verdienst in Anspruch, die Arbeiten Chevreuls über die Konstitution der Fette dadurch der ganzen Menschheit zu Nutze gemacht zu haben, daß sie Fettsäuren zu Kerzen verarbeiteten. Schließlich verbesserte die Firma die Kerzengießmaschine. Für die Länder mit wärmerem Klima erzeugte sie die sogenannten Kompositkerzen, die aus Stearin und Paraffin bestehen.

Die Price Co. stellt auch Toilettenseifen und Parfümerien her. Der Aufschwung, den die Firma genommen hatte, wird am besten aus der Menge der verkauften Produkte klar. Während der ersten 5 Jahre des Bestehens der Firma als Gesellschaft (1847 bis 1851) betrug der Umsatz 14220 Tonnen, in den letzten 5 Jahren (1899 bis 1903) erreichte er 159360 Tonnen.

Spezialisten auf dem Gebiete der hygienischen und Toilettenseifen sind Edward Cook & Co., London, die eine große Fabrik von ca. 500 Arbeitern haben, welche das Rohmaterial vom Talg an bis zur Seife selbst bearbeiten. Cook war der erste, der zur Rückgewinnung des Glyzerins Forsters patentierte Vakuumanlage einrichtete und der so vorbildlich für England geworden ist. Crosfield & Sons, die etwa 2000 Arbeiter beschäftigen, haben das umfangreichste Glyzeringeschäft. Das zur Anschauung gebrachte Glyzerin entspricht den japanischen Bestimmungen, die auf einen besonderen Reinheitsgrad hinzielen. Crosfields Toilettenseifen gehen unter der Handelsmarke „Erasmit“. Die gleichfalls ausgestellten kostbaren Riechstoffe wie: Ylang-Ylang, Ambergris etc. bürgen für das feine Aroma der Seifen, die mit den französischen erfolgreich in Konkurrenz getreten sind.

Die Ausdehnung, die die Seifenfabrikation in England genommen hat, wird durch die Ziffern des Exportes belegt, der in den letzten Jahren gewaltig zugenommen hat. Ihr Wert betrug 1893 644259 Pfd. Sterl. 1902 wurden 52580 Tonnen bei einem Werte von 1126102 Pfd. exportiert. Die große Anstrengung, welche die Industrie der parfümierten Seifen machte, hat die französische Ware fast ganz vom eng-

[1]) Die Erfindung, aus Palmöl Fettsäure herzustellen, machte 1836 der Deutsche Dr. Hempel und Mr. Blundell.

lischen Markte verdrängt. Welchen Umfang der Import der Rohstoffe in der Fettindustrie in England genommen hat, geht aus folgender Tabelle hervor:

Importe	1850	1902
	Tonnen	Tonnen
Talg	60 955	89 105
Palmenöl	22 430	72 315
Kokosnußöl	4 902	24 793
Rizinusöl	484	6 142

Importe von Talg	1850	1902
Rußland	40 186	—
Australien	8 978	43 076
Nordamerika	1 626	9 103
Südamerika	9 216	21 842
Andere Länder	949	15 084
Zusammen	60 955	89 105

Wenn der Import aller Fettsubstanzen eine Zunahme erfahren hat, ist derjenige der Pflanzenfette ein ganz besonders großer. In letzter Zeit macht sich die Einfuhr von Baumwollensamen sehr bemerkbar, denn der Importwert betrug 1896 1 729 509 Pfd., 1902 wurde er auf 3 285 650 Pfd. geschätzt. Daraus wurden 1902 80 000 Tonnen Baumwollsamenöl fabriziert. Der Wert des Leinsamenöls in demselben Jahre betrug 4 486 997 Pfd. Von diesen wurden große Mengen aus Ostindien, Rußland, Argentinien eingeführt, obgleich im Lande selbst auch ein beträchtlicher Teil des Samens geerntet wurde. Die Oxydation des Leinöls, welches zum großen Teil zu Linoleum verarbeitet wird, geschieht nach dem Prinzip der Arbeitsteilung in besonderen Fabriken. Wollfett (Lanolin) wurde von der Firma Evans Sons Lescher & Webb ausgestellt. Das wasserfreie und wasserhaltige Lanolin wird aus den Abwässern der Schafwollwäscherei nach einer verbesserten Methode hergestellt; dieser Zweig der Firma befindet sich in Bradford, dem Sitze der Schafwollindustrie.

Kohlenwasserstoffe. Auch Britannien hat wie Rußland und Amerika seine eigenen Petroleumquellen, doch wird versichert, daß sie

sich im Besitze des Petroleumkönigs Rockfeller oder in seinem Trust befinden. Die Assam Oil Company, die erst seit 1899 besteht und die zum ersten Male eine Ausstellung beschickte, stellte rohes Petroleum und Paraffin mit besonders hohem Schmelzpunkt aus. Die Burmah Oil Company, welche viele tausende Eingeborene beschäftigt, zeigte in Holzschnitzereien, die von Eingeborenen aus Rangun angefertigt waren, die Gewinnung des Erdöls. Die Gesellschaft raffiniert ihr Rohöl selbst, stellt auch Paraffin und Kerzen daraus her. Das Rohöl hat das spezifische Gewicht 0,854.

In den Oelen von Burmah und Assam sind 10 bis 12 % Paraffin enthalten. Eine andere Paraffinquelle sind die schottischen Kohlenschiefer. Die Hauptverwendung findet das Paraffin zu Kerzen, deren Industrie von James Young geschaffen wurde, und zum Paraffinieren von Streichhölzern. Neuerdings benutzt man das Paraffin auch zum Pichen von Braugeschirr. In welchem hohen Maße das Kerzenmaterial in England aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen besteht, mag die Tabelle von Lewkowitsch bezeugen. Er schätzt den Gesamtverbrauch an Kerzenmaterial in England jährlich auf 45 600 Tonnen; 40 000 davon sind Paraffin, von denen die Hälfte aus schottischem Schiefer, die andere Hälfte aus amerikanischem Petroleum stammt. Der Rest des Materials ist Stearin, Ceresin, Talg, Bienenwachs und Spermaceti.

Aetherische Oele. Unter Dr. Frederick Power wurde 1896 das Wellcome-Laboratorium eingerichtet, welches sich durch Forschung auf dem Gebiet der ätherischen Oele, wie des kalifornischen Lorbeers und der algerischen Raute u. s. w. ausgezeichnet hat und so rückwirkend der Firma Burrough, Wellcome & Co. Ehre und Nutzen brachte. Die Proben, die bei den wissenschaftlichen Arbeiten gewonnen waren, z. B. Substanzen, die sich auf das Pilokarpin oder die Chrysophansäure oder Morphin etc. beziehen, stellte man auf der Ausstellung sehr hübsch auf Glasplatten, die von unten mit kleinen Glühlämpchen erleuchtet wurden. Die Publikationen des Laboratoriums und der Firma waren in Broschüren zusammengestellt. Die Burrough Wellcome-Werke stellen außer Medizinen und ätherischen Oelen Kaplerschen Malzextrakt her.

Eine andere Firma, die sich speziell mit ätherischen Oelen, wie Bittermandel-, Croton-, Pfefferminz-, Sandelöl beschäftigt, ist Allen & Sons, Stafford. Das Mandelöl wird kalt gepreßt, es ist frei von Säuren. Allen führte als erster die Destillation des ostindischen Sandelholzöles ein und erzeugt auch Oele aus Pfirsich- und Aprikosenkernen.

Eine der größten Gesellschaften dieser Art ist Evans Sons Lescher & Webb, die ätherische Oele und außerdem Essenzen von Ananas, Johannis- und Stachelbeeren, Ingwer etc. bereiten. Ihre Spezialität ist der „Montserrat" Kalkfruchtsaft: es ist dies mit Kalk versetzter Zitronensaft. In Zitronenplantagen mit 140- bis 200 000 Bäumen werden etwa 100 000 Gallonen reinen Fruchtsaftes jährlich gewonnen.

Noch ein anderes Haus, Morsen & Son, hatte ätherische Oele und natürliche Salicylate ausgestellt: also das Wintergrünöl, und daraus Salicylsäure und deren Alkalisalze.

Pharmazeutische Ausstellung Englands. Von der reichen Beschickung, welche die pharmazeutische Ausstellung der Engländer erfahren hat, sei nur das Wichtigste genannt. Hervorgehoben sei vor allem die Firma Burrough, Wellcome & Co. Diese große Gesellschaft hat 1200 Arbeiter, sie schuf 1842 komprimierte Medizin in Form von bikonvexen Scheibchen und Pillen. In ihrer eleganten Vitrine war wirkungsvoll die tablettenförmige Medizin in Glasbirnen eingefüllt, die mit goldenen Fäden an der Decke befestigt waren. Die Anordnung dieser Gefäße gab die Form einer auf der Spitze stehenden Pyramide. Als geschichtlicher Gegenstand war ein mit Eisen beschlagener Handkoffer zu sehen, der, mit Tablettenmedizin gefüllt, im Burenkrieg Dienste geleistet hatte.

Die Wellcome-Werke arbeiten mit den modernsten Errungenschaften: sie haben ein physiologisches Untersuchslaboratorium mit Ställen, wo Diphtherieserum und Sera gegen Typhus, Tuberkulose, gelbes Fieber, Lepra u. s. w. und Impflymphe hergestellt werden.

Hopkin & Williams und ihr Stammhaus Howards & Sons zeigten Alkaloide aus Chinarinden, also alle möglichen Salze von Chinin, dann Koffeinsalze, deren Herstellung aus mit Petroleum denaturierten Teeblättern schon erwähnt ist.

Pharmazeutische Präparate anorganischer Natur, dann Kampfer und Cyanide und schließlich auch technische Präparate, wie Bleisulfat, Oleate für Firnis etc. brachten May & Baker zur Anschauung.

Die ehrwürdige Apotheke Corbyn, London, hat sich in der Gesellschaft Corbyn, Stacey & Co. zu einer pharmazeutischen Großhandlung erweitert. Das alte Geschäftshaus fiel 1666 dem großen Londoner Brande zum Opfer, wobei man in der Laboratoriumswand einen Stein entdeckte, der die Inschrift Bell und Dragon trug, offenbar die Namen der Vorgänger. Unter einer Menge von Drogen und Heilmitteln stellte die Firma das in ihrem Laboratorium entdeckte wirksame Prinzip des

Chaulmugraöles, die Gynocardiasäure und ihr Zinksalz aus. Die Säure ist ein Glied der Reihe $C_nH_{2n}O_4$, also eine Dioxykarbonsäure [1]). Das Oel wird in Ostindien als Spezifikum gegen Elephantiasis und Lepra und bei parasitären Hautaffektionen eingenommen oder neuerdings [2]) in Seifenform äußerlich gebraucht.

Kindernährmittel. Einen ganzen Pavillon für sich beanspruchte Allenburys & Hanburys Nährmittel für Kinder. Die auf dem Festlande weniger bekannte Firma hat 630 Arbeiter. Die Kindernahrung, welche den Namen „Allenburys food" hat, ist eine Mischung von Weizenmehl und Malz. Es gibt drei verschiedene Sorten von Allenburys Milchnahrung, die der physiologischen Entwicklung des Kindes angepaßt und der wechselnden Zusammensetzung der Muttermilch nachgeahmt sind.

Milk food Nr. 1 ist für Säuglinge von der Geburt bis zum 3. Monat bestimmt; es ist Kuhmilch, die durch Zusatz von Zucker der Muttermilch ähnlich gemacht worden ist.

Milk food Nr. 2 enthält einen Zusatz von Albuminen und Phosphaten zu Nr. 1, die durch Maischen von Weizenmehl mit Malzwürze gewonnen werden.

Milk food Nr. 3 wird aus gekochtem Weizenmehl präpariert, das reich an stickstoffhaltigen Substanzen ist und das mit wirksamem diastatischem Malzextrakt behandelt wird. Diese Lösung ist frei von Spelzesplitterchen, die beim Maischen mit geschrotenem Malz nicht zu vermeiden, aber schädlich sind. Der aktive Malzextrakt verhindert das Gerinnen der Milch, mit welcher und Wasser die Nahrung angerührt wird. Sie ist für Kinder über 6 Monate bestimmt.

Präservierungsmittel. Die Präservierungsmittel für Biere, welche die Firmen Boake, Roberts & Co., ferner Collet & Co. in High-Orchard und Kendall & Son sehr anpreisen, müssen jeden Biertrinker mit Verwunderung erfüllen. In Deutschland wenigstens wird ein Zusatz von schwefligsauren Salzen oder von Salicylsäure zu Bier als eine Verfälschung angesehen und bestraft. Es soll allerdings in Amerika Brauereien mittlerer Größe geben, die Konservierungsmittel jährlich für 9000 Mark ihrem Biere zusetzen. Dadurch scheint eine solche Ausstellung eine Berechtigung zu haben, in Wirklichkeit aber hat die Brauerei durch die Hefereinzucht und durch die biologische Betriebs-

[1]) Cf. Husemann-Hilger, Drogenkunde **1884**, II, 813.
[2]) Chemisches Zentralblatt **1900**, I, 619.

kontrolle eine solche Sicherheit erlangt, daß sie diese antiseptischen Zusätze durchaus entbehren kann.

Apparate. Es haben eine Reihe von Apparatenfirmen ausgestellt, die nicht viel Originelles boten. Griffin & Sons, London, zeigten unter anderem einen Abelschen Petroleumprüfer, einen Bestimmungsapparat für Kordit und einen Ramsaybrenner. Die Royal Doulton-Töpfereien in Lambeth hatten ausgezeichnete säurefeste Steingutgefäße für die Salpetersäurefabrikation nach St. Louis geschickt. Besonderes Interesse verdiente der Kondensturm, der Zeugnis von dem großen Geschick der Firma ablegte.

Die Gesellschaft, die außerdem in der keramischen Abteilung ausgestellt hatte, beschäftigt 5000 Arbeiter.

Organische Farben. „Die englische Industrie hat die Erwartungen nicht erfüllt, die man auf sie setzte, als Perkin den ersten organischen, synthetischen Farbstoff hergestellt hatte", so klagt der unparteiisch geschriebene englische Katalog. Wenn England seines Kohlenreichtums und seiner ausgedehnten Gasfabrikation wegen zu den Hoffnungen berechtigte, das Zentrum für Anilinfarbenfabrikation zu werden, so besteht doch heute die Tatsache, daß es Teerfarben im Werte von 1 087 727 Pfd. Sterl. = 22 189 531 Mark importierte, während 1903 Deutschland für 124 Mill. Mark [1]) exportierte. Die Schuld an dem Zurückbleiben Englands glaubt Levinstein in einer mangelhaften Patentgesetzgebung erblicken zu müssen. Denn es habe England in der Industrie organischer Farben nie an Talenten gefehlt. Männer wie Perkin, A. W. Hofmann, Caro, Martius, Leonhardt, Peter Grieß und Otto N. Witt waren in England tätig. Dieselbe Rolle, die jetzt die Schweiz spielt, soll Deutschland vor 1870 gehabt haben, das damals noch kein Patentgesetz besaß. Es habe die französischen und englischen Entdeckungen ausgenutzt und eine mächtige Industrie mit englischen Erfindungen aufgebaut. Den größten Ansporn für deutsche Fabrikanten habe die Nachfrage nach Alizarin gegeben. Schließlich wendet sich Levinstein gegen die englische Regierung mit den Worten: es ist eine seltsame Geschichte! Englisches Hirn schuf die Farben-

[1]) Deutschlands Export

	1901	1903
Alizarin	16 163 000 Mark	15 091 000 Mark
Anilin und andere Farbstoffe	79 631 000 „	88 009 000 „
Indigo	12 694 000 „	20 690 000 „
	108 488 000 Mark	123 790 000 Mark

industrie, englischer Unternehmungsgeist entwickelte sie und Torheit englischer Gesetzgeber ist die Ursache ihres Niedergangs geworden. Als ein anderes retardierendes Moment für die freie Entwicklung bezeichnet Levinstein und Thomas Tyrer die Steuer, die auf Spiritus lastet und die auch bei Anwendung des Spiritus zu industriellen Zwecken nicht aufgehoben ist. Richtiger ist wohl eines anderen Engländers Urteil: Sir William Ramsay hält die Ausbildung der deutschen Chemiker für die beste in der Welt und schreibt ihr die Erfolge der deutschen chemischen Industrie zu.

Von den englischen Teerfarbenfabriken haben nur zwei ausgestellt. Levinstein, Manchester, zeigte eine Reihe von Anilin- und Naphthalinfarbstoffen mit ihren Ausfärbungen. Die Fabrik erzeugt jährlich 4 000 000 Pfd. α-Naphthylamin, 8 000 000 Pfd. Naphtholsulfosäuren und Nitronaphthalin; damit ist sie in diesem Zweige der größte Fabrikant der Welt. Die Fabrik, welche Rohprodukte kauft, stellt selbst Zwischenprodukte nach eigenem Verfahren her. Sie hat auch eine eigene Schwefelsäure- und Salpetersäureanlage.

Read Holliday & Sons, Huddersfield, die 2000 Arbeiter beschäftigen, erzeugen vor allen Dingen Anilinfarben. Sie behaupten, die größte Anilinproduktion der Welt zu haben. Holliday destilliert den Teer selber in die Bestandteile Naphtha, Naphthalin und Anthracen. Die Ausstellung, die diese Gesellschaft arrangiert hatte, zeigte die Entwicklung der Teerfarbenindustrie seit Perkins Entdeckung. Das Neueste, das zur Schau gebracht wurde, war Titankosmos: es sind dies blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben und einen hervorragenden Glanz haben, außerdem säureecht sind.

Ein Musterbeispiel der Aufarbeitung aller Nebenprodukte der Gaskohlenindustrie gab die Gaslight and Coke Company. Die Produkte der Gasrückstände waren übersichtlich nach drei Gesichtspunkten geordnet. 1. Von den Cyanprodukten sei nur das neue Pigment, der Cyanpurpur, erwähnt, dessen Zusammensetzung noch nicht feststeht. 2. Unter den Ammonprodukten befand sich 100%iges Ammoniak. 3. Die Destillationsprodukte des Teers enthielten 90%iges Anthracen, reines Naphthalin vom Schmelzpunkt 80°, sowie Bectol, ein neues geruchloses Desinfektionsmittel aus der aromatischen Reihe.

Die Gasfabrik, welche beinahe 100 Jahre alt ist, hat 1200 Angestellte. Auf der englischen Ausstellung befanden sich eine ganze Reihe von Desinfektionsmitteln, die aus Teer stammten oder die aus Destillation von Kohlen bei vermindertem Druck herrührten. Von den mit viel Reklame in die Welt geschickten Mitteln sei nur Mc Dougalls

patentiertes, leicht lösliches Karbolsäurefluid genannt, das in kurzer Zeit Typhusbakterien töten soll, sowie schließlich noch Cyllin von Jeyes Sanitary Compounds Company, das nach den Angaben der Gesellschaft 16mal stärker als Karbolsäure wirkt.

Anorganische Farben. Neuheiten auf dem Gebiete der anorganischen Farben gehören zu den Seltenheiten. Während die Titansalze in ihrer Eigenschaft als Farbstoffe an anderer Stelle beschrieben sind, sollen hier Pigmente und die daraus hergestellten Farben Erwähnung finden. Wie der britische Katalog ausführt, hat in England der Handel mit Pigmenten seit 1863 durch die Linoleum- und Ebonitindustrie Belebung erfahren. Das wichtigste Pigment ist immer noch das rote Eisenoxyd, das von der Firma Hemingway & Co., London, in großem Maßstabe hergestellt wird. Ausgangsmaterial ist das Eisensulfat, das als Nebenprodukt beim Galvanisieren oder Verzinnen des Eisens oder Stahles abfällt. Die Zersetzungsgase, die beim Destillieren des Vitriols entstehen, also rauchende Schwefelsäure, werden in Kalktürme geleitet, da ihr Auffangen als Säure wie einstens bei der Herstellung des Nordhäuser Vitriolöles nicht mehr lohnt. Das Zurückbleibende Caput mortuum hat je nach der Temperatur des Erhitzens verschiedene Farbnüancen. Es wird außer als Farbe auch noch als Schleifmittel für Glas verwendet.

Die Sharon Chemical Co., Derby, stellte eine Reihe von Proben aus, die eine Gewinnung der Eisenoxydfarben aus Pyriten illustrieren sollten: die abgerösteten Pyrite läßt man an der Luft verwittern, um dem rückständigen Schwefel Gelegenheit zur Oxydation zu geben. Das verwitterte Produkt wird zerkleinert und zur Entfernung von Schwefeltrioxyd erhitzt, schließlich gewaschen und getrocknet.

Eine andere Farbe, der sogenannte Londonpurpur, ist eine originelle Verwendung der in der Fuchsinfabrikation als Oxydationsmittel gebrauchten Arsensäure. Der als wertloses Nebenprodukt abfallende arsenigsaure Kalk wird durch Suspension in Wasser gereinigt, wobei er die rote Farbe nicht verliert. Er wird als Insekten tötendes Mittel gegen Laubfraß angewendet. Jährlich werden 7,5 Mill. Pfd. für ebenso viele Aecker verbraucht und in der Hemingway-London-Purple Co. hergestellt. Allerdings erscheint es nicht ungefährlich, ein so starkes Gift wie arsenigsauren Kalk über das Land in kleinen Mengen zu verteilen.

Neuheiten auf dem Gebiete der Farben bezogen sich vor allem auf Verbesserung des Trocknungsvermögens. Wood & Bedford machen

aus Leinsamöl Linoleum, sie säuern das trocknende Oel an, um es in elastische Form zu bringen. Walton löst zur Beschleunigung der Trocknung von Farben bereits festgewordenes Oel in einem flüchtigen Lösungsmittel auf, nach dessen Verdampfung die Haut der Farbe zurückbleibt. Um einen möglichst festen widerstandsfähigen Ueberzug zu erzielen, hat Walter F. W. Reid eine Lösung von Kollodiumwolle in nitriertem Rizinusöl bereitet. Dieser Ueberzug ist zwar weder billig noch sehr elastisch, aber doch für den Anstrich von Bomben geeignet, wozu er in der britischen Armee angewendet wird.

III. Frankreich.

Wenn die chemisch-technische Ausstellung Frankreichs 1900 ein durchaus vollständiges Bild der chemischen Industrie des Landes bot, so waren in St. Louis nur die pharmazeutischen Künste reichlich vertreten; die „chemical arts“ waren spärlich vorhanden. Dabei hat die französische Großindustrie, die glücklich genug ist, ihre Produktionen im eigenen Lande abzusetzen, nicht zu fürchten, daß die Völker ihre Darbietungen mit Zollschwierigkeiten beantworten würden. Das Aeußere der Ausstellung, das streng im Empirestil gehalten war, zeichnete sich durch seine Einheitlichkeit vor allen anderen in demselben Gebäude aus. In den zusammenhängenden, karreeförmig angeordneten Glasschränken aus hellem Holz mit schlichten goldenen Verzierungen waren alle die Gegenstände untergebracht, die schon eine Zulassungsjury im eigenen Lande passiert hatten. Es war hier eine Kollektivausstellung zusammen gekommen, die nicht vom Staat ausging, und die von neuem das Organisationstalent der Franzosen dartat.

Die Besprechung dieser Ausstellung ist in der Weise vorgenommen, daß die wenigen rein chemischen Industrien an die Spitze gestellt sind, dann werden die Leime, Seiden, Seifen, Parfüms folgen, worauf am Ende die Hauptgruppe, die Pharmazie, besprochen wird.

Chemische Industrie. Die Société des produits chimiques de Marseille-l'Estaque, welche sich einstens nur mit der Verarbeitung der Rio-Tinto-Kiese beschäftigte, hat als neuen Zweig ihrer Tätigkeit in Anschluß an die mächtige Seifenfabrikation in Marseille, die Fabrikation organischer Stoffe, wie Kohlenstofftetrachlorid, Glyzerin, Chloralhydrat, Chloroform, sowie andere aufgenommen. Dann betreibt sie die Herstellung der in der Seifenbereitung nötigen Leblancsoda und von Säuren. Diese Fabrik stellte ein wasserfreies Kupfersulfat aus den Rio-Tinto-Kiesen her, dessen Reinheit man besonders rühmt. Als Be-

sonderheit gilt die nach einem Patente vorgenommene Sublimation von sizilianischem Rohschwefel, die kontinuierlich ohne Unterbrechung des Betriebes läuft. Die Broschüre, die die Gesellschaft verteilen ließ, behauptet, daß ihre Leblankwerke trotz der Krisis, in der sich der alte Prozeß befindet, noch immer mit großem Vorteil arbeiten. Es geht das aus dem Umsatz hervor, der 1886 einen Wert von 1 600 000 Fr. hatte, während er 1902 4 Millionen betrug. In den Sodawerken wird außerdem der Hargreavesprozeß angewendet. Die dabei entstehende Salzsäure wird zu Kohlenstofftetrachlorid verarbeitet, das wegen seiner Unentzündbarkeit als Fettlösungsmittel Benzin und Schwefelkohlenstoff immer mehr verdrängt[1]). Die nach dem Kammersystem gewonnene Schwefelsäure wird verkauft oder zu Calciumsuperphosphat, Kupfer- oder Eisenvitriol verarbeitet. 1901 wurde eine Anlage ins Leben gerufen, in der phosphorsaurer Kalk durch Fällung bereitet wurde; die dazu nötige Phosphorsäure wurde durch Ansäuern von Knochen in derselben Anlage gewonnen. Auch die Firma Collette in Nièvre, die ebenfalls gegen 500 Arbeiter beschäftigt, stellte Schwefel-, Salzsäure und die beiden Vitriole aus. Die also auch als Ausgangsmaterial Pyrite anwendende Firma ist mit der Leimfabrikation eng liiert.

Schloesing frères & Co. in Marseille bearbeitet ebenfalls organisches und anorganisches Gebiet. Einesteils stellt die Firma Superphosphat, dann Schwefel aus Sodarückständen nach eigenem Patente, und Ammoniumsulfat aus Gaswässern her, auf der anderen Seite arbeitet sie die Preßkuchen des Sesamöls auf. Sie war es auch, die 1879 den Sesamsamen aus Bombay einführte. Spezialität des Hauses sind Mittel gegen die Krankheiten der Weinstöcke. Der Umsatz des Geschäftes bewegt sich in folgenden Größen, deren summarischer Wert 5 Mill. Fr. beträgt.

Superphosphat und Düngemittel . . .	15 000	bis	20 000	Tonnen
Prezipitierter Schwefel	2 000	„	3 000	„
Kupfersulfat	1 500	„	2 000	„
Bouillie Bordelaise [$CuSO_4 + Ca(OH)_2$] .	1 000	„	1 200	„
Natron-Kali-Ammonsalze	2 000	„	3 000	„
Mit CS_2 extrahierter Preßkuchen . . .	3 000	„	4 000	„
Verschiedene Produkte	30 000	„	35 000	„

In einer Broschüre, die Albert Bloche anlässig seiner Ausstellung von Barytsalzen und Wasserstoffsuperoxyd in St. Louis verfaßt hat, stellt er fest, daß sein Haus Bloche & Pelgrain die deutsche

[1]) CCl_4 wurde zuerst von Arens zur Fettextraktion verwendet.

Konkurrenz des Bariumsuperoxydes in Frankreich vollständig und teilweise auch in Amerika verdrängt hat.

Die Fabrikation des Superoxydes geschieht in Aubervilliers aus Bariumnitrat, das aus Schwerspat bereitet wird. Das Superoxyd wird zu einem feinen Pulver verrieben und hat eine Stärke von 90 %. Die als Nebenprodukt abfallenden Stickoxyde werden besonders aufgefangen und auf Salpetersäure verarbeitet. Albert Bloche, der Hütteningenieur ist, betont, daß es vor allem der großen Vollendung seiner Apparate zu danken ist, wenn seine Fabrikation so erfolgreich war, der nicht wie den Engländern Karbonat als Ausgangsmaterial und die billigen Kohlen zur Verfügung stehen. Die jährliche Produktion, die immer noch im Steigen begriffen sei, ist für 1902 folgendermaßen angegeben:

Baryumnitrat	1	bis 1,2	Mill.	kg
Baryumsuperoxyd	0,5	„ 0,6	„	„
Wässeriges Wasserstoffsuperoxyd	2,0	„ 2,5	„	„
Baryumsulfat	0,7	„ 0,9	„	„
Salpetersäure	0,15	„ 0,2	„	„

Neben Flußsäure und deren Derivaten stellte R. Bourdeau, Ivry-sur-Seine, gleichzeitig gravierte Gläser und Metalle aus, um die Anwendung der Säure zu demonstrieren. Es wurde besonders auf die von Effront verwertete konservierende Eigenschaft der Flußsäure hingewiesen, von der man im Brennereigewerbe zur Erzielung von möglichst reiner Gärung Gebrauch macht. Die Fabrik ist verhältnismäßig klein, sie beschäftigt nur 14 Arbeiter und 30 PS.

Diejenige Fabrikation, bei welcher die Elektrochemie einen unbedingten Sieg davongetragen hat, indem sie die alte chemische Methode verdrängte, ist die des Chlorates und Perchlorates. Sie wurde von der Firma Corbin & Cie. in Chedde demonstriert, der in den savoyischen Bergen 13000, in Lancey (Isère) 700 PS. zur Verfügung stehen. Sie arbeitet wahrscheinlich nach dem Oettelschen[1]) Verfahren unter Weglassung von Diaphragmen bei möglichster Annäherung der Elektroden, denn diese Methode gibt 60 % Stromausbeute, während das französische Verfahren von Gall und dem Grafen Montlaur nur 25 % des Stromes ausnützt.

Das sogenannte Cheddit, welches als neuestes Sprengmittel bekannt ist, ist ein Chlorat und wird hier fabriziert. Neueste Spezialität der Firma ist das Bleichen von Holzzellulose mittels der Elektrolyse in

[1]) Cf. Brandeis, Ueber die Anwendung der Elektrolyse in der Industrie der anorganischen Produkte. Berliner Kongreßber. 4, 461.

Alkalichloridlösung. An der Isère in Lancey werden jährlich 2000 Tonnen Rohzellulose, und davon 1000 Tonnen gebleichte Zellulose so verfertigt. Der Prozeß wurde im Laboratorium „Corbin“ ausgearbeitet. Die Werke in Chedde erzeugen jährlich 4000 Tonnen Chlorat.

Künstliche Edelsteine. Früher bereitete man Imitationen von Edelsteinen aus gefärbtem Bleiglas. Moissan mit seiner Erfindung des künstlichen Diamants wies die Wege einer rationellen Edelsteinbereitung, indem er von dem Material ausging, aus dem der betreffende Stein bestand, also in diesem Falle aus Kohlenstoff. Während die Glasimitation nie die Härte des natürlichen Steines, sondern nur die des Glases haben konnte, besitzen die auf synthetischem Wege hergestellten Edelsteine alle Vorzüge ihres Vorbildes. Nach diesen Prinzipien stellte Pierre Albert Paquier, Paris, in seinem Geschäft künstliche Rubinen her (Aluminiumoxyd), die an Härte, Gewicht und Farbe den natürlichen gleichen. Sie werden als Achsenlager für Uhren benutzt.

Ferrocyanide. Die junge Firma Linet & Cie., die im letzten Ausstellungsjahr gegründet wurde, ist bereits seit dem 1. Januar 1903 die größte Fabrik von Ferrocyanid in Frankreich. Als Ausgangsmaterial verwendet sie die Gasreinigungsmasse. Dieselbe Firma beteiligt sich auch an der synthetischen Darstellung der Cyanide.

Anorganische Farben. Das Gebiet der organischen Farben, das in Frankreich mancherlei Förderung erfahren hat, war auf der Ausstellung überhaupt nicht vertreten. Dagegen stellten mehrere Häuser anorganische Farben aus. Die Ultramarinwerke von Deschamps frères, Paris, brachten eine Reihe von blauen, roten, grünen Nüancen des synthetischen Mineralfarbstoffes zur Anschauung. Die Fabrik, die 1856 als erste ihrer Art errichtet wurde, hat nicht weniger als 250 Arbeiter. Ein anderer Zeuge, der von der hohen Stufe berichtete, auf der Frankreich in der Pigmentindustrie steht, war das weltberühmte Haus Lorilleux & Cie., Paris, das Druckerschwärze und Farben ausstellte. Der Spezialkatalog der Firma bewies in bunten Drucken das prachtvolle Kolorit der Druckerfarben. Er wies gleichzeitig auf die neusten Errungenschaften hin, die für den Dreifarbendruck verwendet werden können, oder andere, die man auf Metallgegenstände wie Zinnkannen drucken kann und die keine Veränderung zeigen, wenn man sie hohen Temperaturen aussetzt.

Zur Ausbeute eines reichen Ockerlagers hat sich im September 1903 eine Société anonyme des Ocres du Boulonnais à Pinxent-

Marguise, Pas de Calais, niedergelassen, deren Proben reich an Eisenoxyd und physikalisch sehr fein waren. Die Ergiebigkeit des Lagers wird auf jährlich 15- bis 20000 Tonnen Ausbeute geschätzt.

Extrakte. Trotz der wachsenden Menge neu erfundener Farben nimmt die Gerbstoffextraktindustrie in allen Ländern gewaltig zu. Denn sowohl die Färbereien wie die Lederindustrie benötigen dieses Materials. Der Aufschwung ist dem Umstand zu verdanken, daß die Tanninextrakte die Rolle der Lohe übernommen haben.

In den Vereinigten Staaten wurden in diesem Jahre (1904) etwa 1 Mill. Pfd. Extrakt aus Kastanienbäumen hergestellt.

Edouard Roy, Paris, extrahiert nach patentierten Methoden Gerbstoffe aus dem argentinischen Quebrachoholz, aus dem sizilianischen Sumachlaub und aus Querzitron. Hier werden jährlich 35000 Tonnen Holz verarbeitet. Roy löste die Arbeiterfrage auf eine sehr ingeniöse Weise. Bei ihm sind immer 2000 Menschen beschäftigt, die in der schlechten Arbeitszeit Ackerbauer sind. In dieser seit 1885 bestehenden Firma ist noch nie ein Streik ausgebrochen.

Künstliche Seide. Frankreich ist das Geburtsland der künstlichen Seide (s. S. 175). Im Jahre 1889 wurde auf der Weltausstellung in Paris die Erfindung des Grafen Chardonnet, künstliche Seide herzustellen, mit dem grand Prix anerkannt, aber erst 1900 begann die Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet in Besancon zu prosperieren. Wie sie sich seitdem entwickelte, mögen die Umsatzziffern erläutern:

1901	2 Mill. Fr.
1902	3,5 „ „
1903	6 „ „
1904	10 „ „

Heute beschäftigt sie 1500 Arbeiter bei einer Produktion von ebensoviel Kilo pro Tag. Sie soll 100 % Dividende jährlich geben. Die Seide wird nicht nur zu Fäden für Gewebe und Stickereien, sondern auch zum Isolieren feiner Drähte in elektrischen Instrumenten gebraucht. In dieser Eigenschaft soll allerdings das Zelluloseacetat (Cellestron silk) noch geeigneter sein, weil es wasserdicht ist und nicht feuergefährlich[1]).

Der Chardonnetsche Prozeß, der bekanntlich von einer alkoholisch-ätherischen Lösung ausgeht, ist um seiner Lösungsmittel wegen

[1]) Cf. Chem. Zeitschrift **1904**, XIII, 4.

von Interesse für die Landwirtschaft. Im vorigen Jahre verbrauchte die Gesellschaft 25000 hl Alkohol. Daher der große Staatspreis 1904 auf der Spiritusausstellung in Wien.

Die von „Chardonnet" gleichzeitig ausgestellte Holzzellulose deutet auf diese als das Ausgangsmaterial der künstlichen Seide hin, während noch 1903 die Baumwolle als die einzig brauchbare Zelluloseform galt, die beim Denitrieren keine Schwierigkeit macht[1]).

Riechstoffe. Durch exakte Versuche ist unzweifelhaft festgestellt worden, daß die Beschaffenheit der Riechstoffe von dem Standort der Pflanze, die das ätherische Oel hervorbringt, abhängig ist. Also wird Rosenöl, das von Blumen stammt, die auf den Feldern von Leipzig gewachsen sind, einen anderen Duft haben als das von Kazanlik. Die lokale Begünstigung ist es, welche den Blumenfeldern in Grasse in Südfrankreich ihre konkurrenzlose Stellung verschafft. Dieser Ort ist das Zentrum für die Fabriken, welche sich mit der Gewinnung des Rohmaterials oder wie die Franzosen sagen: „matières premières" beschäftigen. Nicht weniger als drei dieser Fabriken hatten Ausstellungen arrangiert. Sie gaben Zeugnis von der ausgedehnten Riechstoffindustrie ihres Landes und von den internationalen Beziehungen, die sie mit dem gastlichen Land verbanden. Das Etablissement von Antoine Chiris beschäftigt je nach der Jahreszeit 160 bis 350 Arbeiter. Es wurde 1768 gegründet und hat sich durch die Zweigniederlassung in Boufarik, Algier, um 400 bis 1300 Arbeiter vergrößert. Während in Afrika nur das Geraniumöl gewonnen wird, stammen aus Frankreich alle anderen ausgestellten ätherischen Oele, ferner die parfümierten Fette und Oele, die natürlichen festen Parfüms, die destillierten Wässer und schließlich auch Oliven- und Mandelöl. Louis Roure stellte neben den natürlichen Riechstoffen Modelle aus, welche die Gewinnungsart der ätherischen Oele mit Hilfe der Enfleurage, der Wasserdampfdestillation, der Extraktion mit Alkohol versinnbildlichen sollen.

Während Roure etwa 350 Arbeiter beschäftigt, sind in der Fabrik Hugues, die 1817 gegründet wurde, nur die Hälfte Arbeiter tätig. Dieses Haus beansprucht, in Grasse das erste gewesen zu sein, das die Wasserdampfdestillation in die Industrie einführte, es bedient sich bei der Enfleurage der Vaseline.

Die über 100 Jahr alte Fabrik von Jeancard in Cannes, welche ebenfalls die Riechstoffe für Parfümerien herstellt, hat sich insofern der modernen Entwicklung angepaßt, als sie neben natürlichen

[1]) Bottler, Berliner Kongreßber. 2, 944.

Riechstoffen auch synthetische herstellt. In ihrem Betrieb sind drei Chemiker angestellt, die bereits zahlreiche Publikationen gemacht haben.

Wenn nun außerdem Frankreich eine Reihe Fabriken hat, welche sich allein mit der Fabrikation künstlicher Riechstoffe beschäftigen, so war in St. Louis nur das jüngste derartige Unternehmen vertreten. Es war die im Februar 1903 von Justin Dupont in Argenteuil gegründete Fabrik künstlicher Parfüms und chemischer Produkte. Der Leiter ist durch seine publizistische Tätigkeit rühmlichst bekannt. Er ist an der Herausgabe des neuen Wurtzschen Diktionärs beteiligt und verfaßte ein viel gelesenes Buch über ätherische Oele und ihre Prinzipien.

Als Forscher ist er wegen seiner Untersuchungen über das Rosenöl hervorgetreten. Die Preisliste und die entsprechende Ausstellung enthielt alle die chemischen Individuen, die durch die Forschungen als die wirksamen Bestandteile der ätherischen Oele ermittelt worden waren. Es seien einige erwähnt: das Eugenol aus den Nelken, das nach Tiemann zu Vanillin verarbeitet wird, das Geraniol und Citral, das nach Schimmel & Co. zum Rosenöl führt. Die Kollektion der ausgestellten Präparate Duponts wies auf die neueren Bestrebungen auf dem Gebiete der ätherischen Oele hin, über die vor kurzem Hesse[1]) berichtete. Sie bestehen in der Komposition von natürlichen Produkten mit künstlichen ätherischen Oelen als wertvolle Ersatzprodukte. Diese Mischung konnte natürlich erst dann zur Herstellung komplexer Riechstoffe vorgenommen werden, nachdem man deren Bestandteile analytisch ermittelt hatte.

Auf diese Weise wurden Cassia- und Tuberosenblütenöl von der Firma Schimmel & Co., Jasminblütenöl von Hesse, Orangenblütenöl von Semmler, Tiemann und Hesse erforscht. Ylang-Ylang wurde von den Franzosen Gal und Reychler bearbeitet; daher kommt es wohl auch, daß in der Sammlung von Dupont künstliches Ylang stand. Das Terpineol, dessen Konstitution von Wallach aufgeklärt wurde, erinnert in seinem Geruch an Flieder. Das unter den Spezialitäten der Firma aufgeführte Jasmin „D“ ist das Produkt der Hesseschen Studien über das Jasminblütenöl mit folgenden Bestandteilen:

Jasmon	3,0 %
Indol	2,5 %
Anthranilsäuremethylester	0,5 %
Benzylacetat	65,0 %
Linalylacetat	7,5 %
Benzylalkohol	6,0 %
Linalool	15,5 %

[1]) Berliner Kongreßber. **2**, 590.

Es wird aus einer Mischung von natürlichem und künstlichem Oel hergestellt. Leider versäumt der Katalog die Angabe der Autoren.

Parfümerien und Seifen. Wie in Amerika nur die französische Kunst goutiert wird, so schätzt man dort auch besonders die Toilettenkünste aus diesem Lande und, was uns hier interessiert, Parfümerien und Seifen. Diesen Umstand benutzend, hat die Firma Edouard Pinaud jetzt Klotz, die in New York eine Filiale hat, innerhalb der französischen Abteilung ein Tempelchen errichtet, das stilvoll in seine Empireumgebung paßte und das der Wallfahrtsort der amerikanischen Damen war. Nicht minder elegant war das Arrangement des Hauses Monin früher Dorin, das Puder, Seifen, Theaterschminken in reicher Fülle aufgebaut hatte. Das Haus Michaud stellte neben Parfümerien auch Haushaltungsseifen und solche für Industrie sowie Glyzerine aus. Es sei hier um dessentwillen erwähnt, weil es eigene Patente hat zum Verseifen im Autoklaven.

Leimindustrie. Auch die umfangreiche Leimfabrikation fand in St. Louis ihren Ausdruck. Die größte der vertretenen Firmen war Rousselot & Cie., die alle möglichen Sorten von Leimen und Gelatinen zeigten. Ihre Spezialitäten waren einmal Leim für die Papierfabrikation und Geline, ein Leimprodukt, das nicht in Fäulnis übergeht. Dieses Etablissement hatte besonderes Interesse, weil es neben 600 Arbeitern 26 Chemiker beschäftigte, was auf eine rationelle Arbeitsweise hindeutet. Die Gesellschaft vereint 9 Fabriken in sich.

Die Leimfabrik Borrel & fils, Bagnolet, verbraucht beinahe 10 Mill. kg Rohmaterial aus den Schlachthäusern Frankreichs, sie gewinnt daraus 650000 kg Leim und Gelatine. Außerdem extrahiert die Firma Klauenöl und das Fett aus den Knochen. Laprévote & Cie., Lyon, empfiehlt Gelatine zur Klärung von Bier und Wein, es gehört zu den großen Unternehmen dieser Art, die jährlich 2275000 kg Leim herstellen und 14500000 kg andere Produkte. Die Industrie von Osséine (os acidulés) wurde von der jungen Firma Brunon & Rothé, Marseille, repräsentiert. Die Phosphate der Knochen werden durch Salzsäure in Lösung gebracht, zurück bleibt Osséin, das zu einem Produkte umgeschmolzen wird, das 80 bis 85 % gelatinöser Substanz gibt. Die Phosphorsäure wird mit Kalk gefällt.

Für die mit Formaldehyd unlöslich gemachten Gelatineblätter hat man neue Verwendungsformen gesucht. Während man früher nur schwarzgefärbte gestanzte Flitter als Besatz für Damenkleider verwendete, suchte man sich von der launischen Mode unabhängig zu

machen, indem man die Tugend des Produktes benutzt, nicht feuergefährlich zu sein. Man fertigt alle die Gegenstände daraus, die man auch aus Zelluloid herstellt. Interesse erregten ganz metallisch wie Gold und Silber schimmernde Gelatineblätter, die von den Häusern Colette und Choisy ausgestellt waren.

Pharmazie. Die pharmazeutische Ausstellung muß um deswillen kürzer behandelt werden, als sie es ihrem Umfange nach verdient, weil dieser Bericht speziell über Chemie handeln soll.

Es ist hier vielleicht der Platz, um mit einigen Worten darauf hinzuweisen, welche Förderung die Chemie durch die Pharmazie erfahren hat, denn schließlich entwickelte sich doch die Chemie aus der Pharmazie. Klapproth, ehemals Apotheker, wurde durch Arbeiten über analytische Chemie bekannt und Professor der Chemie. Der Apotheker Vauquelin starb als Professor der Chemie in Paris.

Der Erfinder des Schwefelkohlenstoffes [1]), Wilhelm August Lampadius, war gleichzeitig der erste, der auf dem Kontinent eine Gasanstalt einrichtete. Er war Professor der Chemie in Freiberg und früher Apotheker. Der Name von Joseph Pelletier wie der seines Mitarbeiters Caventou sind eng mit der Geschichte der Alkaloidforschung verknüpft. Balard ist der Entdecker des Broms. Dumas ist wegen seiner Atomgewichtsforschung bekannt. Pelouze ersann einen nach ihm benannten glockenähnlichen Apparat in der Gasindustrie. Der Begründer der Maßanalyse war Friedrich Mohr. Es sei ferner an die Namen Fehling, Rammelsberg, Otto, dann Parmentier, Cadet de Gassicourt, Robiquet, Guibourt, Bussy u. s. w. erinnert, die alle ursprünglich Pharmazeuten waren. Liebigs Beispiel bewies, daß damals eine chemische Ausbildung nur möglich war, indem man sich in die pharmazeutische Lehre begab. Allerdings kann man ihn nicht unter die Apotheker rechnen, da er nach 10 Monaten diese Kunst verließ, um sich der Chemie zu widmen und für diese eine eigene Unterrichtsstätte zu gründen.

In Frankreich hat nun die Pharmazie durch Gründung der Pharmacie centrale de France eine ganz eigenartige Entwicklung genommen. Dieses Institut hat sich zum Zentrum der Apotheken dieses Landes herausgebildet; es hat nicht nur eine große Schule, wo Meister und Schüler sich Rat erholen können, sondern es fertigt auch Medikamente an, die sorgfältig nach dem Codex hergestellt sind, und dann

[1]) Kunz-Krause, Die Beziehungen der angew. Chemie zur deutschen Pharmazie. Berliner Kongreßber. **1903**, IV, 10.

zum Verkauf an die Apotheken abgegeben werden. Dieses einzig dastehende Institut ist die größte derartige Fabrik pharmazeutischer Präparate, die sich in Frankreich findet. Sie ist das Eigentum der Pharmazeuten des Landes, die in ihr ein Aktienkapital von 10 Millionen angelegt haben. Gegen 650 Arbeiter sind darin beschäftigt. Der Umsatz des Jahres hat einen Wert von 12 Millionen.

Das Haus, welches unter der Leitung von Buchet steht, ließ in St. Louis die elegante Festschrift verteilen, welche anlässig des 50jährigen Bestehens der Gesellschaft im vorigen Jahre herausgegeben war. Auf dieses Buch sei um dessentwillen hingewiesen, weil es in sehr fesselnder Weise geschrieben ist. Es behandelt die Geschichte der Pharmazie und der Apotheken und ist mit Bildern aus alter und neuer Zeit reichlich ausgestattet.

Die Patentgesetzgebung des Landes, welche verbietet, auf Heilmittel Patente zu nehmen, hat es mit sich gebracht, daß die mit vielen schönen Worten angepriesenen Medikamente den Charakter von Geheimmitteln haben. Es können hier natürlich nur diejenigen besprochen werden, bei denen der Schleier gelüftet war und deren chemische Natur erkannt werden konnte.

Die große Aktiengesellschaft von Poulenc Frères arbeitet mit einem Kapital von 4 Millionen. Ihre Werke in Ivry-port und Ivry-centre stellen pharmazeutische Produkte her, während in Montreuil und Thiais (Seine) Farben für Glas, Porzellan und Emaille bereitet werden. Hier werden nur die ersteren interessieren. Das künstliche synthetische Anästhetikum Stovaine erregte auf der Ausstellung viel Bewunderung. Der Chefchemiker der Fabrik, Fourneau, hat systematische Studien gemacht, um einen Körper zu finden, der folgende Eigenschaften des Kokains hatte: er mußte Alkohol- und Säurefunktionen haben und ein tertiäres Amin sein, das aus den Piperidinkernen hervorgeht. Er fand diesen Körper in dem Chlorhydrat des sogenannten amyléine, d. h. α-Diméthylamino-β-benzoylpentanol. Es wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Dimethylaminopentanol erhalten.

Die lokalbetäubend wirkende Substanz, die noch kein Jahr alt ist, wurde kürzlich in Berlin geprüft[1]), wo man ihre Wirkung bestätigen konnte. Der Name rührt von der englischen Uebersetzung des Namens des Erfinders her (Fourneau — Ofen = stove). Eine andere Spezialität der Firma ist das Lezithin aus Eigelb, das seiner chemischen Natur

[1]) Cf. Deutsche med. Wochenschrift, Februar 1905. 1894 versuchte Täuber, die schwach anästhesierende Wirkung des Phenacetins durch Anhäufung mehrerer Moleküle zu verstärken; leider erwies sich aber das Holocaïn als zu giftig.

nach eine Kuppelung von Glyzerinphosphorsäure mit Cholin ist. In Frankreich betreibt man neuerdings sehr allgemein die Herstellung der gebundenen Phosphorsäure, der Phosphorglyzerate. Eine große Reihe solcher Präparate zeigten Prunier und Robin. Die Besprechung des Hauses Poulenc darf nicht verlassen werden ohne die Erwähnung, daß es auch auf elektrolytischem Wege eine Calciumaluminiumlegierung herstellt, welche in der Metallurgie des Stahles zur Vermeidung von eingeschlossenen Gasblasen Verwendung gefunden hat. 21 Chemiker und 376 Arbeiter sind im Werke beschäftigt.

In den Gewerben, welche mit Hefe arbeiten, ist es ein noch zu lösendes Problem, für die sich in großen Mengen absetzende Hefe eine einträgliche Verwendungsform zu finden. Versuche hierzu wurden vor einigen Jahren gemacht, als man durch Selbstverdauen der Hefe ein Präparat namens Ovos zu schaffen versuchte, das die Fleischextrakte verdrängen sollte. In Deutschland und Amerika ist dabei viel Kapital verloren gegangen.

Erfolgreicher war Couturieux, der das Hefepräparat Levurine erfunden hat, welches Furunkulose heilt und Unregelmäßigkeiten in der Verdauung wieder herstellen soll. Es wird sogar zur Bekämpfung von Leukorrhöe und Gonorrhöe angewendet. Levurose ist das entsprechende Produkt aus Weinhefe.

Bei dem steigenden Interesse, das die Wissenschaft an den Enzymen nimmt, sei auf zwei Firmen aufmerksam gemacht, welche sich mit dem Isolieren von Pepsin, Diastase, Pankreatin beschäftigen. Das Haus Chassaing & Cie. stellte in sehr schön geschliffenen Flaschen Enzyme von höchster Wirksamkeit aus, nämlich

Trypsin	100
Pepsin	20 bis 3000
Diastase	250
Pankreatin	50

Die Ziffer hinter dem Enzym bedeutet das Vielfache an Eiweiß resp. Stärke, welches von ihm gelöst wird. Bei Nachprüfung des Pepsin 2000, die ich in Berlin im technologischen Institut der Universität ausgeführt habe, konnte die Richtigkeit der Titerangaben bestätigt werden; die Lösung des geronnenen Hühnereiweißes erfolgte zwar nicht nach einer Stunde, wie es die deutsche Pharmakopöe verlangt, sondern erst nach mehreren. Zur Prüfung der Diastase auf ihre verzuckernde Kraft wurde Stärkekleisterlösung in verschiedenen Mengen verwendet. Das Ausbleiben der blauen Jodreaktion diente als Kriterium, ob Aufspaltung der Stärke eingetreten war, und danach

wurde der Titer berechnet. Dabei ergab sich die ganz bedeutende Ueberlegenheit der leicht in Wasser löslichen Diastase Chassaing über die übliche weiße, pulverförmige. Die hohe Wirksamkeit der Enzyme ist nach der Broschüre der sorgfältigen Gewinnung durch Dialyse zu danken. Die dialysierten Enzyme werden bei 45° eingedampft und schließlich in dünnen Häutchen erhalten. Während Chassaing etwa 100 Angestellte hat, ist die Firma Byla mit ähnlicher Arbeitsrichtung ein Drittel so groß. Die letztere fabriziert außer diesen aktiven Prinzipien Papain.

In vielen neuen pharmazeutischen Präparaten machte sich das Bestreben geltend, anorganische Körper, denen man eine Heilkraft auf den Organismus zuschreibt, in organische Bindungen zu bringen. Man hoffte auf diese Weise, daß der menschliche Körper nun Eisen, Arsen, Phosphor in der neuen Form assimiliert, nachdem man beobachtet hatte, daß das anorganische Produkt den Körper unverändert verläßt. Comar fils & Cie. zeigten Natriumkakodylat. Im Romnol führte Leprince phosphorhaltige Nukleinsäure vor ($C_{10}H_{54}N_{14}O_{27}P_4$). In dem Cascarin isolierte die Firma das wirksame Prinzip der Rhamnacee von Cascara Sagada, dem die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ zukommt. Seiner abführenden Wirkung wegen wird es von den Engländern das organische Kalomel genannt.

Vor einigen Jahren tauchte in Deutschland ein Heilmittel auf, für welches große Reklame gemacht wurde. Es war Vitafer, das aus Magnesiumsuperoxyd bestand und das wegen seines Gehaltes an aktivem Sauerstoff eine ganz wunderbare Wirkung haben sollte. In Frankreich kamen Hopogan und Ektogan in den Handel, die ebenfalls Superoxyde von Magnesium und Zink enthielten. In dieselbe Kategorie gehören die sauerstoffhaltigen Wasser. Die Heilwirkung aller dieser sauerstoffhaltigen Körper dachte man sich so, daß sie nach Einführung in den Magen Sauerstoff unverändert in die Blutbahn einführen können. Dieser theoretisch zwar sich sehr schön anhörenden Wirkung brachte man Zweifel entgegen und nur der Glaube an die antiseptische Kraft der Superoxyde blieb bestehen. Für die Verwendung des Wasserstoffsuperoxydwassers zu antiseptischen und hygienischen Zwecken trat die Firma Albert Bloche ein.

Es mögen nur noch zwei Fabriken angeführt werden, die in origineller Weise Pfefferminzöl verarbeiten. Ricqlès benutzt die belebende Wirkung der Minze und stellt aus Pfefferminzöl eine trinkbare, mit Wasser zu verdünnende Essenz her. Chouet & Cie. fabrizieren das weltberühmte Dr. Pierresche Zahnwasser.

IV. Die Vereinigten Staaten.

Es war von vornherein klar, daß die chemische Ausstellung der Union Fabrikationszweige verkörpern würde, welche die reichen Naturschätze des Landes ausbeuten, also die Darbietung des Petroleums, der Erze, Fabrikation von Drogen, die Verarbeitung der Oele zu Seifen, Asphalte und ähnliches mehr. Im großen und ganzen ähnelte die amerikanische Ausstellung den ausgestellten Produkten nach am meisten der französischen, d. h. sie betonte die Drogen, Seifen und Patentmedizin. Ihr Studium war dadurch erschwert, daß sie nicht kollektiv veranstaltet war. Die der Gruppe für Chemical arts angehörenden Aussteller waren über mehrere Paläste zerstreut und hatten völlige Freiheit über das Wie ihrer Arrangements. Da nun jedem einzelnen amerikanischen Aussteller mehr Raum zur Verfügung stand als den Ausländern, die eventuell noch mit dem kleinen Raum vorlieb nehmen mußten, der für sie in der Sammelausstellung bestimmt war, konnten sie sich reicher entfalten und so mehr die Beschauer durch geschickte Aufmachung anlocken.

Einige dieser Ausstellungen waren wie Empfangsräume eingerichtet, Schaukelstühle und Rohrmöbel luden die Ermüdeten zum Sitzen ein, ein elektrisch betriebener Ventilator sorgte bei der glühenden Hitze sehr wohltätig für frische Luft und in Ruhe konnten die wie zufällig dastehenden Fabrikate angesehen und beurteilt werden.

Die Besprechung des Gebotenen soll in der Reihenfolge geschehen, daß zuerst der anorganische Teil, also die spärlich vertretene Alkali- und Säureindustrie mit ihren anderen anorganischen Zweigen und dann die Gewerbe der Pharmazie und Parfümerie und schließlich die auf organischer Basis liegenden Industrien vorgeführt werden.

Alkaliindustrie. Das von der Natur so bevorzugte Amerika hat auch die Ausgangsmaterialien der Alkali- und Säurenindustrie, wie Kochsalz, Schwefel, Pyrite in großer Menge. Dank dem Sinn für Zahlen bei den Amerikanern gibt es für alles nur irgend Zulässige statistische Erhebungen, die in den Zensusberichten niedergelegt werden. Unter Benutzung des letzten Berichtes boten die Amerikaner auf dem Chemikerkongreß in Berlin ein ziemlich vollständiges Bild ihrer chemischen Industrie, auf das öfter zurückgegriffen werden wird.

Kochsalz. Kochsalz wird in dem Staate Michigan unter ganz besonders günstigen Umständen gefunden, denn hier hat man neben

einer starken Sole auch noch alle Verarbeitungsmittel wie Kohle, Holz und billige Wasserwege. Die Salzindustrie hat sich hier während der letzten 5 Jahre gerade verdoppelt, so daß jetzt etwa jährlich 7,7 Mill. Barrels gewonnen werden. Die Produktion in den anderen Staaten hat in der letzten Zeit etwas nachgelassen, der Staat New York produziert etwa 7 Mill. (früher 7½ Mill.) Barrels. In diesem Staate, bei Syrakus, befindet sich das Solvaywerk, welches die natürlichen Solen verarbeitet. An dritter Stelle folgt der Staat Kansas, der allerdings nur 2 Mill. Barrels fördert, da das Feuerungsmaterial hier viel teurer ist. Hier wie in Ohio wird auch Steinsalz gebrochen, letzterer Staat fabriziert 1,1 Mill. Barrels. Während nun diese vier Staaten etwa 90 % der amerikanischen Gesamtproduktion liefern, beteiligen sich noch folgende an der Produktion: Louisiana, Westvirginia, Kalifornien und Utah. Der letzte Staat ist zwar ganz besonders reich an Salz (lake-city) und Schwefel, so daß man die Hoffnung auf ihn setzte, es würde sich eine chemische Industrie ansiedeln, aber die Entwicklung beweist, daß ein Gedeihen der Industrie nur da eintreten kann, wo billige Verkehrswege erschlossen werden. Im ganzen werden in den Vereinigten Staaten etwa 20,6 (1901) Mill. Barrels Salz gewonnen: damit scheint vorläufig ein Stillstand eingetreten zu sein.

Soda. Es ist nur natürlich, daß auch in dem salzreichsten Staate, in Michigan, sich Sodawerke aufgetan haben; wie das erwähnte Werk in Syrakus arbeitet auch das in Detroit und die folgenden nach Solvay. In Wyandotte sind die Michiganalkaliwerke; die Mathissonalkali Co. ist in Saltville in Va.

Nur die Penna-Salt Co. in Natrona erzeugt Soda aus Kryolith. Diese Gesellschaft besorgt auch den ganzen Import des Kryolithes aus Grönland nach den Vereinigten Staaten.

Auch die Gewinnung der natürlichen Soda ist nicht unbedeutend: es wurden 1902 22000 Tonnen natürliche Soda als Sesquikarbonat gewonnen.

Noch bis zum Jahre 1897 war Amerika fast ganz in seinem Sodabedürfnis auf das Ausland angewiesen. Der Import, der 1893 noch etwa 210000 Tonnen betrug, hat sich 1903 auf 17000 Tonnen verringert.

Elektrochemie. Das Erfindertalent der Amerikaner hat sich vor allen Dingen in der Elektrolyse der Alkalien betätigt. Es kommen zwei größere Fabriken in Betracht, welche durch die Niagarafälle betrieben werden. Es ist die Castner Elektrolytic Co. und

die Ackerprozeß Co. Beide stellen kaustische Soda und Chlorkalk her.

Die Quecksilberzelle des Amerikaners Castner ist bereits in der englischen Ausstellung besprochen. Acker nimmt das Natrium, das bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natriumchlorids entsteht, in geschmolzenem Blei auf, diese Legierung wird später durch Dampf zersetzt und gibt festes Aetznatron. Die Anode besteht aus Achesongraphit. Die Anlage erzeugt täglich 23000 Pfd. kaustischer Soda und 57000 Pfd. Chlorkalk [1]).

Es wird behauptet, daß der Ackerprozeß, bei dem man den Schmelzpunkt des Elektrolyten durch Zusatz von 8 bis 10 % Chlorkalium herabsetzen kann, ansgiebiger arbeitet als der von Castner. Diese beiden Anlagen stellen 15 % der in Amerika gebrauchten kaustischen Soda her.

Die elektrischen Kräfte, die durch den Niagarafall für die Industrie gewonnen werden, sollen hier zahlenmäßig dargetan werden. Augenblicklich werden auf amerikanischem Boden 200000 PS. gewonnen, weitere 350000 sollen auf amerikanischer Seite, 500000 PS. auf kanadischer Seite von den im Bau befindlichen Werken erzeugt werden, so daß nach deren Fertigstellung etwa über 1 Mill. PS. dem Niagara entstammen werden. Bei einem Bericht über die Weltausstellung ist vielleicht ein Vergleich über die Ausnutzung der Wasserkräfte auf der Erde am Platze. Nordamerika steht mit 527500 PS. obenan; dann folgen Kanada mit 228300 PS., Italien mit 210000 PS., Frankreich mit 161350 PS., die Schweiz mit 133300 PS., Deutschland mit 82000 PS., Schweden mit 71000 PS. und Großbritannien mit 12000 PS. [2]).

Schwefelsäureindustrie. In den letzten Jahren macht sich in der Union ein Aufblühen der Schwefelsäureindustrie bemerkbar. Die statistischen Zahlen zeigen, daß die Schwefelsäurefabrikation so zugenommen hat, daß sie fast an die Englands heranreicht. Der Kontaktprozeß ist eingeführt worden, man röstet Zinkblenden in größtem Maßstabe ab, indem man die Herstellung von schwefliger Säure aus Schwefel als unrationell verließ, Bleikammern wurden vervollkommnet und etwa 40 Werke wurden seit 1900 neu eingerichtet und verbessert. Während nun die Castnerwerke und die Niagara-Falls Power Co. von der Elektrochemie des Landes Zeugnis ablegten, gab von der auf-

[1]) W. Richards, Elektr.-Chem. Industrie **1**, 1.

[2]) Krull, Zeitschrift f. angew. Chemie **1904**, 1675.

blühenden Schwefelsäureindustrie des Landes nur die American Hard Rubber Co. Kunde, welche als Hilfsindustrie säurefeste Hartgummipumpen von bewunderter Dimension zeigte.

Carborundum. Die Carborundum Co., eine andere Gesellschaft der Niagarafälle, deren Ausstellung man zuerst in Chicago begegnete, hatte diesmal ein sehr instruktives Arrangement getroffen; sie zeigte Proben ihrer Rohmaterialien, wie Koks, Sand, Salz, Ton und Sägespäne, und zwar in dem Gewichtsverhältnis, in dem sie durch Schmelzen im elektrischen Ofen verarbeitet werden. Das durch diesen Prozeß entstandene Siliciumkarbid mit den prächtig grünschillernden Blättchen war danebengestellt.

Das wegen seiner Härte als Schleifmittel verwendete Carborundum ist durch ein Patent von Acheson einer neuen Verwendung zugeführt worden: Die Kohlenelektrode im elektrischen Ofen wird mit einem Ueberzug von Carborundum versehen. Dadurch kann das Innere des Ofens hoch erhitzt werden, so daß das Erz schmilzt und reduziert werden kann, ohne daß der Kohlenstoff des Konduktors mit dem resultierenden Metall in Reaktion tritt.

Die 1891 gegründete Fabrik hat eine große Ausdehnung angenommen, sie beschäftigt 400 Menschen und bearbeitet mit 5000 PS. 12 000 Tonnen Rohmaterial. Es wurde darauf hingewiesen, daß hier für den Arbeiterschutz insofern etwas geschehen sei, als man die in den stauberfüllten Räumen Arbeitenden mit Respiratoren versah.

Aluminium. Die Aluminiumgewinnung geschieht jetzt allgemein auf elektrolytischem Wege aus Kryolith oder Beauxit. Dasjenige Land, das die größte Menge dieses Metalls fabriziert, sind die Vereinigten Staaten, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Weltproduktion von Aluminium (in Kilogrammen).

	1897	1898	1899	1900	1901
Schweiz	800 000	800 000	1 300 000	2 500 000	2 500 000
England	310 000	310 000	559 000	568 960	560 000
Frankreich	470 000	565 000	763 000	1 026 000	1 200 000
Vereinigte Staaten .	1 814 388	2 358 705	2 948 381	3 243 219	3 311 213
Gesamtproduktion	3 314 388	4 033 705	6 570 381	7 338 179	7 571 213

Die Pittsburg Reduction Co. an den Niagarafällen benutzt beide Arten von Ausgangsmaterial. Während das Kryolith aus Grönland

importiert wird, stammt der Beauxit zum Teil aus den Provinzen Georgia, Alabama und Arkansas, zum anderen Teil aus Frankreich, das jetzt drei Viertel der Weltproduktion deckt. In St. Louis zeigte die Schwahn Reduction Co. ein neues rein pyrochemisches Verfahren, Aluminium zu reduzieren. Schwahn verspricht sich von seiner Methode um deswillen sehr viel, weil er ein billigeres Ausgangsmaterial als den Beauxit benutzt, nämlich den Ton. Während dieser bei einem Gehalt von 45 % Aluminium 1,50 Dollar pro Tonne kostet, ist der Preis für dieselbe Menge Beauxit von 50 bis 56 % Aluminium 10 bis 15 Dollar. Der Ton wird mit Schwefelsäure und heißer Luft zusammen drei Stunden behandelt, nachdem er vorher von Eisenoxyd gereinigt wurde. Das gebildete rohe Aluminiumsulfat enthält noch ungefähr 20 % Kieselsäure, die durch Lösen in Wasser abgeschieden werden. Das gereinigte Aluminiumsulfat, das man durch Kristallisation aus dem normalen basischen Aluminiumsulfat erhält, ist porös, es wird scharf getrocknet, dann zerkleinert in einen Muffelofen gebracht, in dem man es auf 800 bis 900 ° C. erhitzt. Während dieser Zeit läßt man reduzierendes Kohlengas durch die poröse Masse hindurchstreichen. Das Aluminiumsalz nimmt koksähnliches Aussehen an und wird allmählich reduziert. Die entstehende schweflige Säure wird durch den Kontaktprozeß in SO_3 zurückverwandelt und kann so von neuem gebraucht werden. Die ganz allgemeine Formel für den ringförmigen Prozeß wäre also:

1. $Al_2(SiO_3)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2SiO_3$;
2. $Al_2(SO_4)_3 + 6CO = Al_2 + 3SO_2 + 6CO_2$;
3. $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$.

Die gewonnenen Nebenprodukte: das bei der Reinigung des Tons gewonnene Sesquioxyd des Eisens wird als Malerpigment verkauft; die Kieselsäure, die sehr rein ist, findet ebenfalls gewerbliche Verwendung zum Reinigen von Wasser und für feuerfeste Farben.

Während die Gewinnung von Aluminium aus Kryolith allgemein angewendet wird, ist die aus Beauxit deshalb weniger bekannt, weil man bisher von einer Reduktion von Tonerde mit Kohle Abstand nahm, die sehr viel chemische Energie erfordert. Erst das Hallsche Patent, welches die Hitze des elektrischen Ofens benutzt, führte zum Ziele.

Blei. Der Wert des Bleies, das in Amerika gefördert wurde, betrug 1902 ca. 23280200 Dollars für 270700 Tonnen. Die National Lead Co., St. Louis, die die Bearbeitung des Metalls zu weißen und roten Verbindungen in musterhafter Weise durchführt, hatte ausgestellt.

Es wurde der holländische Prozeß zur Darstellung von Bleiweiß gezeigt, der darin besteht, daß man spiralig gewundene Bleibleche über Essigdämpfen in verhältnismäßig kleinen etwa 3 Liter fassenden Gefäßen 5 Monate stehen läßt. Die Gesellschaft verarbeitet etwa jährlich 53 Mill. Pfd. Rohmaterial. Der Produktionswert betrug 1903 etwa 3 Mill. Dollars. Die Bleipräparate waren alle von hervorragender Schönheit und Reinheit und erregten viel Interesse. Es sei noch auf eine originelle Metalllegierung hingewiesen: Babbitt, welches ein sogenanntes Antifriktionsmetall ist. Während das ursprüngliche Babbitt hauptsächlich aus Zinn besteht, dem Antimon und Kupfer beigemengt sind, enthält dieses im wesentlichen Blei.

Technische Gase. a) **Leuchtgas.** Obgleich im industriellen Amerika die Elektrizität für Licht eine allgemeinere Anwendung erfahren hat als bei uns, so wird doch noch im großen Maßstabe Gas zu Beleuchtungszwecken verwendet. Es ist vor allen Dingen Wassergas, das in diesem Zusammenhange benutzt wird. Vertreter dieses Zweiges war die United Gas Improvement Co., Philadelphia, die sich mit der Aufstellung der Standard Lowe Watergas-Apparate beschäftigt, die ganze Gaswerke sowohl für Kohlen- als auch für Wassergas einrichtet, und die Betriebskontrollen der Werke ausführt. In ihrem Ausstellungsraum hatte die Gesellschaft teils Modelle von angelegten Werken, teils technische Apparate, die in den Betrieb eingestellt werden und schließlich gasanalytische Gefäße nach Bunte und Hempel, welche die Kontrolltätigkeit der Firma andeuten sollte, aufgestellt.

Die Verbreitung, die die Erfindung des Gasglühstrumpf von Auer auch in Amerika gefunden hatte, ging daraus hervor, daß man die Welsbach Light Co. in Gloucester gegründet hatte, die Cer- und Thorsalze aus dem Monazit von Nord-Carolina bereitet. Die Gründung dieser Gesellschaft erinnert an die alumino-thermische, die in Amerika die Goldschmidtsche Entdeckung ausbeuten soll.

b) **Flüssige Kohlensäure.** Die Amerikaner benutzen die Gärungskohlensäure aus den Brauereien, um sie zu verflüssigen. Dadurch betreiben sie das Brauereigewerbe sehr rationell, indem sie die Gärung in geschlossenen Gefäßen vor sich gehen lassen, und die sich in der gleichen Menge wie Alkohol bildende Kohlensäure auffangen. Die Säure wird durch Kaliumpermanganat geschickt und dann verflüssigt. Allerdings lohnt sich dieser Betrieb nur bei sehr großen Brauereien, da die flüssige Kohlensäure sehr billig ist. In welcher Menge Kohlensäure bei einer mittleren Brauerei, die etwa jährlich 400 000 Hektoliter

erzeugt, entsteht, geht aus folgendem Exempel hervor: in der Annahme, daß das Bier 3% Alkohol enthält, trägt die Gesamtmenge des Alkohols $3 \times 400 = 1200$ Tonnen Alkohol, also auch Kohlensäure, da die Molekulargewichte beider gleich sind[1]). Die Liquid Carbonic Co., Chicago, hat mehrere Fabriken, die im Anschluß an Brauereien gebaut sind und die sich zum Teil besser rentieren sollen als die Brauereien selber. Die gewonnene Kohlensäure wird in Stahlflaschen verkauft, um in Bierdruckapparaten oder zur Bereitung kohlensaurer Wässer verwendet zu werden. Gleichzeitig fabriziert die Gesellschaft in Chicago Fruchtsäfte, die man nach der Gewohnheit des Landes mit Creme mischt und gefrieren läßt. Dieses Eis wird mit kohlensaurem Wasser zusammen als große Erquickung in der heißen Jahreszeit viel genossen.

Die Zündwarenindustrie. Eine große Ausstellung von Feuerwerkskörpern hatte die Pain Pyrotechnic Co. in New York veranstaltet. Allerdings waren die ausgestellten Körper ihrer Feuergefährlichkeit wegen und den Vorschriften gemäß nur Modelle, ihre Wirkung konnte man aber bei den häufig stattfindenden Feuerwerken auf der Ausstellung sehen.

Es waren in St. Louis eine Reihe von Oelfarbenfirmen vertreten, von denen Bridgeport Wood Finishing Co. erwähnt sei, weil sie etwas Originelles, nämlich feuerfeste Silikatfarben herstellt. Die Zubereitung des Quarzes geschieht so, daß man ihn zur Rotglut erhitzt und ins Wasser wirft. Dadurch springt der Stein in kleine Stücke, die zerstoßen, gewaschen und zu feinem Pulver zermahlen und in diesem Zustand den Farben beigemengt werden. Oel- und Wasserfarben aller Art mit entsprechenden Anstrichproben stellte auch die Heath & Milligan Co. aus.

Organische Industrie. Den Uebergang von der eben besprochenen zu dieser Gruppe bildet die Firma Roeßler & Haßlacher, New York, die sowohl keramische Farben, Emaille und Zinnoxyd zur Anschauung brachten, wie auch Aceton und das daraus hergestellte Chloroform, schließlich Kaliumcyanide. Die Firma hatte durch Aufbau von Kulissen ein alchymistisches Laboratorium geschaffen, in welchem Präparate untergebracht waren. Roeßler & Haßlacher, die mit der deutschen Goldscheideanstalt von Roeßler in Frankfurt in Verbindung stehen, haben Werke in Perth Amboy und an den Niagarafällen, wo sie Natriummetall für ihr Cyannatrium herstellen.

[1]) Das spezifische Gewicht des Bieres zu 1 angenommen.

Die reichlich mit Rohprodukten organischer Natur ausgestattete Union ist mit 33 % an der Weltproduktion der Kohle, mit über 50 % an der des Petroleums beteiligt. Die Standard Oil Co. führte das Petroleum in allen Stadien der Bearbeitung, vom Rohprodukt anfangend bis zum feinsten gebleichten Salonöl, vor. Es soll hier von einer eingehenden Besprechung abgesehen werden, da die Ausstellung schon in Chicago mit derselben Anordnung gezeigt worden war, also nichts Neues bot.

Teer. Man beginnt in der Union die bei der Gas- und Koksbereitung abfallenden Nebenprodukte, vor allen Dingen Teer, zu verwerten, allerdings vorläufig hauptsächlich zu Dachpappe und zu Straßenpflasterung. Im kleineren Maßstabe wird Teer destilliert, aber nur in zwei Fraktionen, von denen die eine schwerer, die andere leichter als Wasser ist. Das schwerere kreosothaltige Oel wird zu Desinfektionszwecken verwendet. Früher mußten große Teermengen eingeführt werden. Seitdem aber die Kokereien rationell arbeiten und die Nebenprodukte gewinnen, also seitdem man die Hoffmannschen, Schniewindschen und Semet-Solvayschen Oefen einführte [1]), hat man genügend Teer zur Verfügung. Die Zwischenprodukte der Farbenindustrie, wie Benzole und Toluole, deren Verbindungen, dann die Karbolsäure u. s. w. werden immer noch importiert. Künstliche Teerfarben, wie Fuchsin und Alkaliblau, nach denen große Nachfrage ist, werden, wenn auch in geringem Maße, im eigenen Lande fabriziert. In St. Louis waren zwei Industrien, die sich des Teers bedienen, zur Anschauung gekommen: Einmal die Fabrikation, die Teer zu Straßenpflaster verarbeitet, und dann die der Teerdesinfektionsmittel. Die Bitulithic Pavement Co. der Gebr. Warren stellen durch Patente geschützte Mischungen von Kohlenteer mit kleinen Steinen, das sogenannte Macadam, her. Dieses Straßenpflaster wird dadurch widerstandsfähiger gegen Luft und Wasser gemacht, daß man es mit einer dünnen Zementdecke überzieht. Die Firma benutzt für Pflaster nicht nur Teer, sondern auch Trinidadasphalt allein oder in Mischung mit Teer. Die Barrett Manufacturing Co. in Philadelphia hat in den größten Städten der Union Teerwerke. Ob sie aber die ausgestellten nitrierten Kohlenwasserstoffe und Aniline selbst hergestellt hat, entzieht sich der Beurteilung, da keine Angaben gemacht wurden.

[1]) 1901 waren 1165 Oefen fertig, 1533 im Bau: cf. Chem. Zeitschrift **1904**, XIII u. XIV.

Ein Desinfektionsmittel aus Teer: Chloronaphtholeum wird von der West-Desinfecting Co. hergestellt. Das Mittel besteht aus dem kreosothaltigen Teil der zweiten Fraktion des Teeres, es wurde zur Desinfektion von Ställen und Vieh angepriesen.

Wenn die eben besprochenen Dinge darauf hinwiesen, daß man in Amerika gelernt hatte, den Teer zu bearbeiten, so war doch ersichtlich, daß die Verarbeitung der Teerprodukte sich noch auf wenig entwickelter Stufe befindet.

Holzdestillation. In der Industrie der Holzdestillation sind dagegen die Amerikaner in gewissem Sinn vorbildlich gewesen. Sie führten sehr zweckentsprechende Oefen für Holzdestillation ein, die von erstaunlicher Größe sind. Die Produkte der Destillation, wie Holzgeist und Essigsäure, die früher importiert werden mußten, erzeugt das Land jetzt selbst.

Eine sehr lehrreiche Ausstellung hatten die Cleveland-Cliffs Iron and Pionir Iron Co. arrangiert. Die zur Metallurgie des Eisens benötigte Kohle schaffte sie sich aus Holz, das sie destillierte. Die entstehenden flüchtigen Teile werden sorgfältig gesammelt, durch Kalk getrennt und gereinigt. Die Besucher konnten sehen, welche Mengen dieser Produkte aus dem einem aufgestellten Stück Ahornholz gleichen Klotz entstanden war. Der Klotz hatte 0,23 Kubikmeter Inhalt, er lieferte ca. 55 Pfund Kohle, 41 Liter Holzsäure, 2 Liter Holzteer, 4 Pfund graues Kalkacetat und 1 Liter 95 %igen Holzalkohol.

Tabak. Eigenartige Produkte werden durch die Destillation von Tabakblättern erhalten. Im Destillat befinden sich ätherische Oele, die man zur Verstärkung des Aromas anderer Tabake benutzt. In der Retorte bleiben anorganische Salze, wie Salpeter, 14 % Ammonsulfat, 44 % Kalisulfat, zurück. Die Kentucky Extract Co. in Louisville betreibt nicht nur Destillation des Tabaks, sondern in viel größerem Maßstabe das Extrahieren. Die Extrakte haben dieselbe Verwendung wie die Destillate, sie werden außerdem noch in 10 %iger Lösung als Desinfektionsmittel bei der Schafwäsche angewandt.

Technisch reines Nikotin (95 %) stellten die Henderson Tabaco Co. aus.

Asphalt. Die Trinidad-Asphalt Manufacturing Co., die in St. Louis vertreten war, ist die größte in ihrer Art. Folgende Tabelle gibt einen Begriff, wie die Fundorte des Asphaltes und mit welchen Produktionen sie über die Welt verteilt sind.

Weltproduktion von Asphalt 1901[1]) (in sogenannten short tons; 1 short ton = 907,2 kg).

Barbados	1 043	short tons
Rußland (1899)	25 435	„ „
Spanien	4 361	„ „
Venezuela	24 378	„ „
England (1902)	99 659	„ „
Oesterreich (1899)	2 635	„ „
Deutschland	90 193	„ „
Italien	31 814	„ „
Frankreich	275 216	„ „
Trinidad (Pechsee)	164 610	„ „
	719 344	short tons

Eine besondere Verwendungsart des Asphaltes führte die Standard Paint Co., New York, vor. Sie benutzt kalifornischen Asphalt, um Asphaltfarben, wasserdichte Asphaltdächer und isolierende Pappen zu bereiten. Die Zusammensetzung des ausgelegten künstlichen Kautschuks schien eine Mischung von Asphalt mit Paraffin zu sein.

Alkaloide. Die interessanteste chemische Fabrik, die sich auf der amerikanischen Ausstellung befand, waren die Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis. Die mit ausgezeichneten Präparaten gefüllten, schön geschliffenen Gläser schienen in einem gewaltig großen Eisblock eingefroren zu sein, der sich auf einer einfachen Mahagoniunterlage befand und der durch einen Aufsatz aus demselben Holz begrenzt war. Der eigenartige Effekt, daß ein Eisblock vorgetäuscht wurde, entstand dadurch, daß die großen Glasscheiben des Schaukastens direkt aneinander stießen. Die ausgestellten Präparate waren vor allem für den Gebrauch der Aerzte und Apotheker, dann für Chemiker bestimmt. Auch photographischen Zwecken dienende Chemikalien waren vorhanden, sie bestanden aus Gold- und Silbersalzen, aus Uraniumhydrat, aus Natriumsalzen der schwefligen und unterschwefligen Säure. Die anderen Lithium-, Kalium- und Wismutsalze waren ihrer Verwendung zu Medikamenten wegen hergestellt.

Die größte Bewunderung aber wurde den gezeigten Alkaloiden, dem Kaffein, dem Strychnin, Kokain und vor allen Dingen einem Riesenblock Morphinsulfat gezollt. Der Block war über 2 Meter hoch und fast 1 Meter breit, hatte einen Wert von 14 000 Mark. Dieses kristallisierte Prunkstück war in der Tat geeignet, ein glänzendes Zeugnis von

[1]) Aus: J. Swoboda, Asphalt und seine Verwendung. 1904.

der Leistungsfähigkeit der Firma zu geben und Aerzte wie Pharmazeuten auf diesen Lieferanten aufmerksam zu machen. In einer anderen Vitrine war eine kleine Sonderausstellung hergerichtet, die auf die Gewinnung der Alkaloide hinweisen sollte. Der eine Teil bezog sich auf die Verarbeitung des Opiums zu Morphin, es wurde an Proben gezeigt, wie aus rohem Salonikiopiumgummi die 13 bis 15 % des darin vorkommenden kristallinischen Alkaloids gewonnen werden. Das erste Produkt ist Rohmorphium von schokoladenbrauner Farbe, es enthält 77 % reines Morphium und muß als Sulfat umkristallisiert werden. Die Kunst der Firma besteht nun darin, einen Morphinkuchen von kristallinischem Gefüge und genügender Härte zu bereiten, der sich bequem in Würfel teilen läßt, ohne zu zerbröckeln. Nebenbei bestehen noch Narkotinkristalle, die keine spezifische Wirkung haben und gewöhnlich nicht von Morphin getrennt werden. Die Begleiterin des Opiums, die Mekoninsäure, gilt als das Charakteristikum des Opiums oder Morphiums, das sehr leicht nachzuweisen ist, denn Mekoninsäure gibt noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 mit Eisenoxydsalzen eine rote Farbe. Ein anderer Begleiter ist schließlich noch das Kodein, das nur in einer Ausbeute unter 1 % aus dem Opiumsaft gewonnen werden kann, was seinen hohen Preis erklärt. Eine andere Reihe von Präparaten sollte zeigen, daß die Behandlung des Opiumsaftes mit Alkohol vorher nötig ist.

Der Opiumsaft wird in Alkohol gelöst, worauf man den aus Gummi und aus Gips bestehenden Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat wird Morphin ausgefällt. Ein nicht mit Alkohol gereinigter Opiumsaft gibt ein fleckiges Morphin, die gelben Flecke bestehen aus Calcium-Ammonium-Mekonat.

Das Morphin erfährt leicht eine Selbstoxydation durch Einwirkung von einem Atom Sauerstoff und Abgabe von Wasser nach folgender Gleichung:

$$2C_{17}H_{19}NO_3 + O = (C_{17}H_{18}NO_3)_2 + H_2O.$$

Das Pseudomorphin läßt sich bequem trennen, weil sein schwefelsaures Salz in Wasser unlöslich ist.

Die Mallinckrodtschen Werke haben außer in St. Louis noch in Jersey City ein Zweiggeschäft. Die 1868 gegründete Firma beschäftigt jetzt 550 Arbeiter, damit dürfte sie eine der größten Alkaloidfabriken der Welt sein, die mit vielen Ländern der Erde in Beziehung steht. Deutschland kaufte 1903 für 619000 Mark Alkaloide in Amerika[1]).

[1]) Amerikas pharmazeutische Großindustrie: Die chemische Ind. **1904**, 669.

Pharmazie. Nicht nur Spezialfabriken wie die eben beschriebene, sondern auch amerikanische Fabriken der pharmazeutischen Großindustrie haben ihre Handelsbeziehungen nach Europa, speziell nach England, ausgedehnt. Die größte derartige Fabrik ist nach der Zeitschrift „Die chemische Industrie" (l. c.) die Fabrik von Parke Davis & Co. in Detroit, die 2500 Arbeiter beschäftigt. Hier wird alles in Pastillen- und Tablettenform gebracht. In St. Louis war eine andere Firma dieser Richtung, die von William R. Warner & Co., vertreten. Sie beschäftigt 410 Arbeiter, der Jahresumsatz beträgt $1\frac{1}{2}$ Mill. Dollars. Die Fabrik, welche ihren Sitz in Philadelphia hat, errichtete Zweiggeschäfte in Chicago, New York und London. Auch die homöopathischen Heilmittel, die nur in kleinsten Dosen gereicht werden, stellt man drüben im Großbetrieb her. Luyties Homoeopathic Pharmacy gab Zeugnis davon. Die Stadt am Mississippi ist der Sitz einer großen pharmazeutischen Industrie, denn hier befindet sich auch die in anglosächsischen Ländern sehr bekannte Meyer Brothers Drug Co. Sie kauft alles Rohmaterial im großen ein und kann daher billig arbeiten. Sie stellt auch Parfüms her, für welche die besseren Rohmateriale in Frankreich gekauft werden.

Von der Firma Allan & Pfeiffer wurde die Herstellung von Parfümerien vorgeführt und so dem Programm der Ausstellung entsprochen.

In den Vereinigten Staaten selbst werden nur wenig ätherische Oele erzeugt. Das wichtigste ist das Pfefferminzöl, das in dem Staate Michigan gewonnen wird. Allerdings auch nicht in genügender Menge, so daß noch viel aus Japan eingeführt werden muß. Außerdem hat sich auf Florida ein vorläufig noch kleines Unternehmen von E. Moutié angesiedelt, das die Blumen des Landes verarbeitet.

Zu den pharmazeutischen Fabriken gehört noch die Mulford Co., von der über 700 Arbeiter beschäftigt werden. Spezialität des Hauses ist Somnos, ein Schlafmittel, welchem die Firma den wissenschaftlichen Namen Chloräthernalalkoholat, $C_9H_{11}O_6Cl_9$, gibt.

Zwei Toilettenmittel, die durch eine beispiellose Reklame sich die Welt eroberten, seien noch erwähnt, es ist das Listerin der Lambert Pharmacal Co. in St. Louis, dessen Produktionswert 835 000 Dollars beträgt. Die desinfizierenden Mittel darin sind Borsäure und Thymol; ätherische Oele wie Menthol, Wintergrünöl bei einem Zusatz von Alkohol sollen einen angenehmen Geschmack geben. Ein Gegenstück zu dem deutschen Mundwasser Odol ist das Sanitol, dem als Geschmacksverbesserer Pfefferminz beigegeben ist.

Seifen. Die Seifenindustrie hat in der Union ein sehr geeignetes Feld. Die großen Schlachthäuser liefern reichlich Talg, der Süden produziert Baumwollsamenöl und Kokosnußöl, Soda und Lauge werden im Norden des Landes gewonnen und das Land selbst ist ein gutes Absatzgebiet.

Die berühmteste Seifenfabrik ist The Chicago N. B. Fairbank Co., welche 2000 Arbeiter beschäftigt, die außerdem Fabriken in St. Louis, Grettna und Montreal hat. Die Hauptprodukte der Fabrik sind Seifenpulver und die sogenannte Fairysoap. Während die Seife aus Talg und Pflanzenöl besteht, ist das Seifenpulver aus Baumwollsamenöl hergestellt. Für Rohmaterial gibt die Fabrik etwa 1 Mill. Dollars jährlich aus. Die Güte der Seife wurde in sehr origineller Weise durch einen Seifenschaumspringbrunnen veranschaulicht. Preßluft wurde in die Springbrunnenbecken eingeführt, in denen sich Seifenlösung befand. Die gebildeten Seifenblasen bewegten sich in einem langsamen Strome nach unten, sie wurden immer wieder von neuem gebildet. Ein Pfund Fairyseife soll diesen Brunnen 3 Tage und 8 Stunden unterhalten. Ein anderes bekanntes Waschpulver ist das Pearline, es wird von James Pyle & Sons, New York, hergestellt, die damit Werte von jährlich 1 Mill. Dollars schaffen.

Damit wäre in großen Zügen die Behandlung der amerikanischen chemischen Ausstellung erschöpft. Der Schwerpunkt liegt auf dem Gebiet der Metallgewinnung und der Elektrolyse und dann auf dem der pharmazeutischen Großindustrie. Jedenfalls war zu bemerken, daß die Amerikaner auch in der Chemie mit sichtbarem Erfolge nach Selbständigkeit streben.

V. Belgien.

Die chemische Industrie Belgiens ist klein, aber hoch entwickelt. Das ging schon aus dem Generalkatalog hervor, den Belgien verfaßt hatte, und der allen staatlichen und industriellen Einrichtungen je ein Kapitel widmete und reichlich mit Zahlenangaben versehen war. Im folgenden soll des öfteren darauf zurückgegriffen werden.

In St. Louis vereinigte der belgische Pavillon alle Aussteller seines Landes, die sich also nicht der Anordnung der großen Ausstellung nach Disziplinen angepaßt hatten.

Schwefel. In Antwerpen befindet sich eine wichtige Schwefelraffinerie, die jährlich 6000 Tonnen verkauft.

Säuren. Im Lande sind 16 mit Zinkblende arbeitende Schwefelsäurefabriken im Betriebe, in denen 1350 Personen Arbeit finden. Während Lunge die Fabrikation der Schwefelsäure in Belgien auf 164000 Tonnen schätzt, gibt der belgische Katalog etwa das Doppelte an, dieser legte wahrscheinlich nicht die Hasencleversche Rechnung zu Grunde. Die Schwefelsäurefabrik von Dumont & Frères, Selaigneaux, welche je 14000 Tonnen Zink und Blei fabriziert, gehört der Fabrikation mit 18000 Tonnen jährlich an. Die in 10 Werken produzierte Salpetersäure in einer Menge von 10000 Tonnen pro Jahr weist auf die Explosivstofffabrikation des Landes hin.

Soda. Belgien ist das Geburtsland des neuen Sodaprozesses. Die Werke Solvays sind in Couillet, wo die verhältnismäßig kleine Menge von 30000 Tonnen mit 400 Arbeitern fabriziert wird. Außerdem wird durch dieselbe Gesellschaft in einem Werke in Jemeppe-sur-Sambre auf elektrolytischem Wege mit 1500 PS. Seesalz (vergl. belg. Katalog S. 318) in Chlor und in Natron gespalten. 120 Menschen stellen hier 6000 Tonnen im Jahr her.

Ammoniak und Teer. Die Solvay-Company, welche zu ihrem Prozesse große Mengen Ammoniak verbraucht, ist natürlich auch an der Produktion dieses Materials interessiert. Die Eisenindustrie des Landes, welche große Mengen Koks braucht, hat in den Kohlenvorräten reichliches Material. Um das in den Kokereien frei werdende Ammoniak und den Teer auffangen zu können, verbesserte Solvay die Semetöfen. Jetzt werden in Belgien in 579 Oefen 58000 Tonnen Koks und 35- bis 40000 Tonnen Kohlenteer gewonnen. Die ammoniakhaltigen Wässer werden an Ort und Stelle konzentriert, um transportwürdig zu sein. Die Verarbeitung des Teers betreibt in großem Maßstabe die Gesellschaft Les Agglomères reunis du Bassin de Charleroy, die erst 2 Jahre besteht, 400 Arbeiter hat und jährlich 2000 Tonnen Naphthalin und andere Teerprodukte herstellt. Ihr Aktienkapital beträgt 3,5 Mill. Fr., sie war ebenfalls auf der Ausstellung vertreten.

Phosphate. Von den anderen chemischen Industrien anorganischer Natur sei noch auf die der Superphosphate hingewiesen. Denn Phosphate werden in reicher Menge in der Gegend von Mons und Liège (belg. Katalog S. 320) gefunden. Es werden jährlich 250000 Tonnen Superphosphat hergestellt, von denen die Hälfte nach auswärts geht.

An die Gewinnung des Phosphors erinnerte die Gesellschaft Produits Chimiques et Industriels de Haren.

Lacke. Farben und Lacke werden in 90 Werken hergestellt, eines der besten, das auch in St. Louis vertreten war, ist Anciens Etablissements Mommen, Brüssel.

Fettindustrie. Am Ende sei die Fettindustrie mit ihren Nebengewerben erwähnt. Aus Lein- und Rapssamen werden jährlich 80000 Tonnen Oel gewonnen; daran beteiligen sich 425 Mühlen. Die Kerzenfabrikation nimmt von Jahr zu Jahr zu und setzt die Hälfte ihrer Produkte, also 5000 Tonnen, im Ausland ab. Als Rohmaterial wird Stearin und Paraffin benutzt.

In St. Louis waren die Manufacture Royale des Bougies de la Cour und Savonnerie Le Progrès, beide in Brüssel, vertreten.

Auch mit Seifen sind die Belgier auf dem Weltmarkt erschienen, die Firma Eeckelaers in Brüssel erzeugt ausgezeichnete Toilettenseifen.

VI. Portugal.

Dieses Land hatte neben anderem ein großes technisches und ein interessantes wissenschaftliches Unternehmen nach St. Louis geschickt.

Sonnenofen. Herr Himalaya hatte einen großen Sonnenofen konstruiert; viele Tausende kleiner Spiegel waren auf einer parabolisch gekrümmten haushohen Fläche so angeordnet, daß sie das Sonnenlicht auf einen kleinen Ofen konzentrierten. Dadurch erhoffte der Erbauer eine höhere Temperatur zu erzielen als in elektrischen Oefen. Der Apparat soll nicht zu technischen Zwecken, sondern zur Bestimmung der Temperatur der Sonne verwendet werden.

Seifen. Das technische Unternehmen war eine Seifenfabrik, die Companhia Uniao Fabril, Lissabon, welche als Rohmaterial zum Teil Olivenöl gebraucht. An die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meere erinnerte die Companhia das Lezirias do Tejo e Sado, ebenfalls in Lissabon.

VII. Italien.

Die chemische Ausstellung Italiens war mit ihrem interessantesten Teile im Gebäude für Metallurgie untergebracht.

Anorganische Industrie. Die römische Schwefelgesellschaft, die sich in nächster Nähe der englisch-sizilianischen Schwefelgesellschaft befand, konnte allerdings einen Vergleich mit dieser nicht aushalten. Der italienischen Ausstellung ging es wie der amerikanischen, ihr Zusammenhang war schwer zu finden, zudem waren Erklärungen und Erläuterungen nur bei wenigen gemacht.

An die für chemische Zwecke ausgenutzte Wasserkraft erinnerte die Elektro-chemische Gesellschaft in Rom, die Natronpräparate und Chlorkalk zeigte.

Gerbextrakte. Eine große Reihe der von Südamerika kommenden Dampfer läuft in Italien an. Daher kommt es wohl, daß sich hier eine Industrie entwickelte, die sich mit dem Extrahieren überseeischer Hölzer beschäftigt. Die Industrie der Färb- und Gerbextrakte ist ein wichtiger Exportzweig Italiens, dessen Wert 7 Mill. Lire überschreitet.

Die wichtigste Fabrik dieser Richtung ist Petit, Dollfus & Ganßer in Mailand, die Extrakte und Farben ausgestellt hatten. Spezialität der Firma sind Gerb- und Farbextrakte, außerdem stellt sie Farbstoffe her. In der Bereitung von Sumachextrakten im großen, welche 1877 aufgenommen wurde, behaupteten Lepetit, Dollfuß und Ganßer, die ersten gewesen und jetzt noch die größten zu sein. Seit 1882 wurde die Fabrikation nach Durios Verfahren betrieben. Dazu kam schließlich noch das Extrahieren des Quebrachoholzes, dessen Bereitung sich in immer noch steigender Entwicklung befindet, und die seinerzeit die Bildung einer neuen Fabrik in Garessio nötig machte. Zu diesen Extrakten wurden später noch andere wie Mimosa- und Quermosextrakte gefügt. Die Entwicklung, welche der Verkauf an Gerbextrakten seit der letzten Ausstellung (1900) nahm, zeigt eine Verdoppelung der Produktion. In dem von der Firma verteilten Schriftchen befand sich eine Liste ihrer Patente, die sich auf Extraktbereitung und Farbenfabrikation bezogen. Am Interessantesten war das 1890 in Italien genommene Patent auf künstlichen Indigo, wonach die Heumannsche Synthese gleichzeitig von Dr. Biedermann und Lepetit entdeckt worden sein soll. Die neusten Patente bezogen sich auf Chromextrakte, die im gleichen Bade gerben und färben. Das neue patentamtlich geschützte Medikament: das Almatein wird aus Formaldehyd und Hämatein gebildet.

Das umfangreichste Material hatten auch in diesem Lande die Seifenfabrikanten auf die Ausstellung geschickt: E. Condi, Livorno, mit reiner Olivenölseife und andere.

Im großen und ganzen war das, was nach St. Louis gekommen war, nicht geeignet, ein vollständiges Bild von der chemischen Industrie des Landes zu geben, das demnächst einen internationalen Chemikerkongreß veranstalten wird.

VIII. Bulgarien.

Von den neun Ausstellern Bulgariens brachten nicht weniger als sieben: Attar von Rosen. Das in Bulgarien gebrauchte ostindische Wort attar, das wie Aether ausgesprochen wird, ist wie das auch in Frankreich übliche Wort Otto derselben Herstammung und heißt soviel wie Blumenessenz. Die bedeutendste Ausstellung an „Otto de Rose" hatte das weltbekannte Haus Shipkoff & Co., Kazanlik, aufgestellt. In dem Gebäude für „varied Industries" hatte Bulgarien ein Haus aus dem Dorfe Dumnitza errichtet. Immer wirken solche von der Kultur noch nicht angekränkelte Baulichkeiten anheimelnd. Also im Schatten dieses Häuschens standen die Rosenöle in schönen Gefäßen. Eine Erklärung für das Gebotene, das alles bisher auf Ausstellungen Geschickte in den Schatten stellen sollte, gab die von Shipkoff verteilte Broschüre. Amerika verschlingt allein ein Drittel von Otto de Rose.

Rosenöl besteht aus dem flüssigen duftenden Oleopten und dem festen geruchlosen Stereopten, welches die Kristallisation des Oeles verursacht. Dieser letzte Bestandteil schwankt zwischen 10 und 15 %. Die physikalischen Konstanten, welche der Engländer Ernest J. Parry feststellte, gibt der Katalog wie folgt an:

Spezifisches Gewicht bei 30° . . .	0,851 bis 0,855
Optische Drehung (100 mm) . . .	2° 10′ bis 2° 15′
Schmelzpunkt	22 bis 23° C.
Brechungsindex	1,4634 bis 1,4650

Shipkoff beklagt sich, daß früher die türkischen Händler bulgarischen Attar mit Geraniumöl vermischt hätten, wodurch der Ruf der bulgarischen Ware gelitten habe. Um ihn wieder herzustellen, nahm die Firma das auswärtige Geschäft selbst in die Hand und deshalb bestehen jetzt Zweiggeschäfte in New York, London und Paris. Die Reinheit des Oeles wird durch folgende Reaktionen und Konstanten geprüft:

1. durch den Schmelzpunkt,
2. durch das spezifische Gewicht,
3. durch das Spektrum,
4. durch die Jodprobe,
5. durch die Salpeterprobe.

Die ausgestellten Proben sollten die verschiedenen Rosenölspezialitäten und dann die einzelnen Anbaugebiete belegen. Vier Fünftel der Shipkoffschen Rosenplantagen enthalten rote Rosen, deren Oel das beste und duftender und reicher an Oleopten ist, als das der weißen Rosen. Die dritte Sorte ist das grüne Rosenöl, das nur einmal destilliert wird und einen hohen Prozentsatz an Stereopten hat.

Die übrigen Proben bezogen sich auf die anderen Rosenfelder der Dörfer, die zum größten Teil in der Landschaft von Kazanlik liegen, die im Norden vom Balkan, im Süden von der Bergkette des sogenannten kleinen Balkan eingeschlossen ist und in dieser geschützten Lage das für Rosenkultur ideale Klima besitzt. Shipkoff schätzt die Gesamtproduktion des Rosenöls in Bulgarien auf 75000 bis 130000 Unzen, das wären also 3640 kg jährlich (130000 × 0,028 kg = 3640 kg). Nach unseren Maßen würden etwa aus 3000 Rosen 1 g Oel gewonnen. In Bulgarien destilliert jeder Rosenfeldbesitzer sein Rosenöl selbst, auf diese Weise wird der Betrieb etwas verteuert, mit der geteilten Arbeit werden 13000 Menschen beschäftigt.

IX. Argentinien.

Die Argentinische Republik ist ein Ackerbau und Viehzucht treibender Staat. Im Jahre 1902 schuf die Viehzucht 418 Mill. Mark, der Ackerbau etwas über die Hälfte: 273 Mill. Mark Exportwerte. Der Ackerbau wird auf jungfräulichem Boden getrieben und hat deshalb noch keine künstlichen Düngemittel nötig, deren Bedürfnis vielfach eine chemische Industrie schafft. Eine solche existiert im Lande noch nicht, obgleich einerseits geeignete Rohmaterialien in Fülle vorhanden sind und anderseits das Land ein Absatzgebiet für chemische Produkte bereits ist, wie aus dem Import hervorgeht.

Chemische Importwerte. Nach J. Harperath, Cordoba[1]), wurden 1902 Produkte in der Höhe folgender Werte eingeführt: Schwefelsäure für 236000 Mark, Salzsäure für 26000 Mark, Ammoniak für 200000 Mark, Calciumkarbid für 276000 Mark, Schießpulver für 800000 Mark. Ganz besonders groß sind die Werte für pharmazeutische Produkte im allgemeinen, sie betragen 2 Mill. Mark. Die für Soda sind 1294000 Mark.

[1]) Harperath, Die argentinischen Rohmaterialien. Berliner Kongreßber. **1903**, I, 743.

Auch auf dem Gebiete der organischen Chemie wird beträchtlich eingeführt, denn die Werte bewegen sich für die einzelnen Warengattungen in den Hunderttausenden. Es sei nur erwähnt: Essigsäure, Weinsteinsäure, Leim, Zitronensäure, Kerzen, Seifen und Druckerschwärze. Trotz dieses Importes waren doch in St. Louis argentinische Aussteller der Klasse für chemische und pharmazeutische Gewerbe vertreten. Es lag die Vermutung nahe, daß die pharmazeutischen Produkte aus importierten Waren bestanden.

Calciumkarbid. Der Wasserreichtum des Cordobagebirges mit seiner Talsperre hat zwei Calciumkarbidfabriken ins Leben gerufen. Diese Industrie spiegelte sich auch in den Darbietungen der Firma M. Carranza und von Heinlein & Co., beide in Buenos-Aires, wider, die Ausrüstungen für Acetylengasbeleuchtung enthielten. In dieser Richtung hatten auch A. Molet und dann die Compania National de Carburo de Calcio sich bemüht, ein Bild zu geben; sie brachten gut aussehendes Calciumkarbid. Harperath weist darauf hin, daß speziell in Cordoba und im Norden, wo Schwefelkiese, Schwefelkupferkiese, dann Kochsalz, Kalkstein, Calciumborat in Massen vorkommen, wo außerdem ein Holzüberfluß herrscht, alle natürlichen Bedingungen für eine chemische Industrie gegeben sind. Auch existiert bereits eine Eisenbahnlinie bis Buenos (700 km), außerdem ist Flußtransport zur Hälfte auf dieser Strecke möglich. Auf die Wasserkraft ist schon hingewiesen.

Die Länder der heißen Zone haben einen Reichtum an jenen Drogen, die heilbringende Kräfte in sich tragen. Diese sind die Eigenschaften von den in der Pflanze natürlich gebildeten Stoffen, von Alkaloiden u. a. Die in höheren Breiten lebenden Menschen suchen diese Stoffe selbst herzustellen, indem sie von den Destillationsprodukten der Kohlen ausgehen, die gewachsen sind, als in den nördlichen Breiten ebenfalls tropisches Klima herrschte. Wenn die künstliche Bereitung zweifellos die größte Leistung des die Natur nachbildenden Menschengeistes genannt werden muß, so erfordert auch die Auffindung der nützlichen Pflanzen und ihre Nutzbarmachung Talent und Geschick. Es ist eine seltsame Tatsache, daß schon die Naturvölker die meisten Pflanzen kannten, die auf den menschlichen Organismus belebend oder betäubend wirken. Planmäßig die Kunst zu üben, die Heilstoffe aus den Pflanzen zu gewinnen, ist Sache der Pharmazeuten. Ihnen blüht, in jedem Sinne des Wortes, ein reiches Feld in den tropischen Ländern. Das bewiesen auch die Ausstellungen der heißen Länder wie Peru, Venezuela, Brasilien und Mexiko.

X. Peru.

Peru exportiert in großer Menge die Kokablätter, welche das die Nerven fühllos machende Kokain enthalten. Für England übernimmt ein Syndikat die Herstellung des Kokains an Ort und Stelle, im übrigen finden sich aber auch in Peru einheimische Fabriken. S. Nesanovich zeigte neben Kokablättern das in Formen kleiner Cakes gewonnene Kokain. Nach seinen Angaben beschäftigt er bei dieser Fabrikation 500 Arbeiter.

XI. Portorico.

Bei der Ausstellung dieses Landes war eine Anzahl von alkoholischen Extrakten zu beurteilen, die bekannteste war wohl der Bay-rum, welcher die Eigenschaft des Schäumens hat.

XII. Venezuela.

Die interessanten Drogen dieses Landes waren die Sassaparilla und das Strychnin.

XIII. Brasilien.

Kaffee. Die Vereinigten Staaten von Brasilien hatten eine große Kaffeeausstellung veranstaltet, die Nachmittagsbesucher erhielten eine Probe dieses Getränkes zur Begutachtung. In ausführlichen Broschüren wurden Mitteilungen über die Verhältnisse des Landes gemacht. Der ganze Handel steht unter dem Einfluß des Kaffeeexportes. Welche unbedingte Ueberlegenheit Brasilien in diesem Punkt hat, erläuterten Figuren an den Wänden, welche zum Vergleich aus zwei Säulen von Kaffeesäcken bestanden. Der größere entsprach der Produktion Brasiliens mit 16246000 bacs, die nur um ein Drittel so große Säule repräsentierte die Produktion der anderen Nationen mit 3342000 bacs (1 bacs = 60 kg); Brasilien beteiligt sich also an der Weltproduktion mit 80 %.

Rohgummi. Ein anderer wichtiger Exportzweig des Landes ist Rohgummi, dessen Export einen Wert von 147 Mill. Dollars darstellt. Der Import an Chemikalien und Drogen beträgt 10 Mill. Dollars.

Pharmazeutische Ausstellung. Brasilien hatte eine sehr hübsche Sammelausstellung veranstaltet. 130 dieser Aussteller ge-

hörten der Pharmazie an, 20 der Seifenindustrie, die sich meistens vegetabilischer Oele bedient. Luz Stearica Co., Rio de Janeiro, stellte Stearinkerzen und Glyzerin aus. Sie ist eine der größten Fabriken des Landes, welche mit einem Kapital von 3 Mill. Dollars arbeitet und 1200 Leute beschäftigt.

Die meisten Aussteller stammten aus Rio Grande do Sul und aus Rio de Janeiro. Von den Drogen sei nur eine typisch brasilianische genannt: Jurubeba, die Bartholomeu & Co., Pernambuco, in allen möglichen Extraktformen vorstellte.

Nach dem Katalog der Regierung werden im Lande auch Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäuren hergestellt, doch war hiervon auf der Ausstellung nichts zu merken.

XIV. Mexiko.

Der im Süden den Vereinigten Staaten sich anschließende Staat Mexiko, der sich gegen eine Einverleibung in den großen Länderkomplex immer sträuben wird, weist bereits die Anfänge einer chemischen Industrie auf, welche sich mit Rücksicht auf die vorhandenen Bodenschätze in derselben aussichtsvollen Lage wie Argentinien befindet. Vorläufig ist die Hauptindustrie des Landes immer noch die Verarbeitung des Tabakes und der Textilfasern wie Baumwolle und Flachs. Der größte Teil des Tabaks und zwar 6 624 655 kg [1]) werden zu Zigaretten verarbeitet.

Das Land hat auch eine Patentschutzgesetzgebung, 1902 wurden 488 Patente erteilt. Die Ausstellung der chemischen Produkte betraf ebenfalls vorwiegend Medizinen, Parfümerien, Seifen und Stearinkerzen.

Ausstellung des Handelsministeriums. Das meiste Interesse verdiente die Ausstellung des „Secretaria de Fomento, Mexico“, welches die Rohmaterialien des Landes, soweit sie eine industrielle Verwendung gefunden hatten, zusammenstellte. Eine ähnliche Zusammenstellung hatte das Handelsministerium bereits in Paris vorgeführt [2]). Es waren fünf verschiedene Gattungen ausgestellt. 1. Anorganische Salze: sie zeigten die natürlichen Vorkommnisse von Kaliumsesquikarbonat, ferner von Kali- und Natronsalpeter, dann das Sesquikarbonat des Natriums, das in Juarez und Tlaxcala in einer Menge von 1,6 Mill. Pfd. zu

[1]) Nach Penafiel, Anuario Estadistico, Mexiko **1902**, 68.

[2]) Cf. Witt, Chem. Ind., Paris **1900**, 115.

Tage gefördert wird. Die Fabrik von Jose Trasloheros de la Luz, Puebla, hat sich der Gewinnung der natürlichen Soda bemächtigt. Blei wird in Cardonal, Hidalgo gefunden und zu verschiedenen Bleifarben wie Bleiweiß und Mennige verarbeitet. 2. Natürliche anorganische Farben in Gestalt von Ocker werden in Zabot la Nejo, Jalisco, gefunden. 3. Oele, Wachse und Harze sind in dem heißen Lande bei der üppigen Vegetation in reicher Fülle in den Samen vorhanden. Besonders wiederholten sich die mit Rizinusöl gefüllten Gefäße, dann gab es noch Terpentinöl und Zapoteöl. 4. Gerbstoffe in Gestalt von Eichenrinde, Galläpfeln, Huizach-, Tepehuache-, Palo Blanco- und anderen Rinden sind ein wichtiger Ausfuhrartikel des Landes. 5. Die Drogen wie Sassafras, Arnikablumen, Copaibaöl, Wormwood (Artemisia mex.), Muitle (Jakobinia mohinli) und ähnliche sind wertvolle Rohstoffe für Medikamente. Außerdem ist Mexiko an animalischem und vegetabilem Wachs reich.

Das Instituto Medico Nacional, Mexiko, ist die größte pharmazeutische Fabrik des Landes, die ungefähr dieselbe Rolle spielt, wie in Frankreich die Pharmacie centrale; sie mischt Medizinen, wurde 1872 gegründet, arbeitet mit einem Kapital von 150000 Dollars und beschäftigt 122 Arbeiter.

XV. Nicaragua.

Ein großer Export dieses Landes ist der indische Gummi, die größte Gummiplantage des Landes ist die von Campuzano.

XVI. La Paz-Leon

stellte Farbstoffe und Farbextrakte aus.

XVII. China.

Die kaiserlich chinesische Regierung hatte Rohmaterialien der Pharmazie ausgestellt, welche unter anderem Kampfer und Kampferöl enthielten. Ein interessantes Präparat war Albumin von Rosenbaum in Hongkong. Derselbe zeigte, wie man mit Borsäure und Salz Eierinhalt präparieren kann, denn Eier sind dort sehr billig und werden zu Zwecken der Glacélederbereitung nach Europa exportiert.

Eine interessante Form hatten die chinesischen Medikamente, sie bestand aus Kugeln in Nußgröße, die außen kandiert waren. Die meisten dieser Medikamente zielen auf Erhaltung der menschlichen

Fruchtbarkeit hin, was in China als höchste Bürgertugend gilt. Im Gegensatz dazu befanden sich die ausgestellten Abortivmittel der südlichen Länder, wie z. B. Mexiko.

XVIII. Japan.

Das wegen der kriegerischen Ereignisse jetzt im allgemeinen Interesse stehende Land erregte in St. Louis seiner vollständigen und schönen Ausstellung wegen Bewunderung.

Das neuerdings erst der Zivilisation erschlossene Japan kam in seinen Darbietungen gleich nach Deutschland. Die Befürchtung, es würde durch die schnelle Assimilation seinen Sinn für Kunst verlieren, hat sich hier nicht als gerechtfertigt erwiesen, denn die großen Cloisonnévasen, die Lackwaren, die Seidenstickereien, die Bronzen und Holzschnitzereien gehörten zu dem Prachtvollsten, was je Japan über seine Grenze geschickt hatte und gehörte auch auf der Ausstellung zu dem Besten seiner Art.

Kunstsinn. Der Kunstsinn der Japaner erstreckte sich sogar auf die Ausstellungskästen, in denen sich die chemischen Präparate befanden. So war z. B. von der Säuren- und Alkalifabrik in Osaka (Ryuso Kabushiki Kaisha) Schwefelsäure in hohen gebauchten Flaschen mit schön geschliffenen Stöpseln in einer Vitrine untergebracht, die dem japanischen Tokonoma, d. i. der Alkoven der Wohnzimmer, nachgebildet war. In dem Raume sind Kakemono (Wandteppiche) aufgehängt, eine große Vase mit Blumen brachte Farbenstimmung, die Seitenfenster waren aus Bambusgeflecht. Vor dem Schranke war sehr dekorativ ein kleiner Fächer befestigt, über dem Ganzen hing in einem schmalen Holzrahmen das Bild der Fabrik, dem Charakter des Ganzen angepaßt.

Exporte und Importe. Die Hauptausfuhr des Landes sind immer noch Seide und Seidenwaren, deren Exportwerte 1902 114 Mill. Yen (1 Yen = 1 Dollar) betrugen. Dann kommt der Export der Kohlen mit 17 Millionen, Tee mit 10 Millionen und Streichhölzer, deren Werte nach den offiziellen Mitteilungen des japanischen Katalogs 8 169 966 Yen im Jahre 1902 betrugen. Die Einfuhr von Zucker verminderte sich von 1901 bis 1902 um die Hälfte, jedoch nimmt die der amerikanischen Baumwolle und der Farben zu. Für Drogen wurden 1902 7,2 Millionen und für Farben 6,7 Millionen ausgegeben. Gerade in Japan ist der Import von Teerfarben ein ganz gewaltiger, was der Ausdruck

des Farbensinns der Japaner ist. Wenn dadurch auch die Palette der Farbenkünstler bereichert wurde, so ist doch das Verdrängen der Naturfarben durch die unechten künstlichen Farben keine Veredlung.

Schwefel. Die Rohmaterialien für die chemische Großindustrie, wie Schwefel, Salz und Kohle, sind im Lande reichlich vertreten, das Vorkommen von Pyriten jedoch wird nirgends erwähnt. Schwefelgruben sind in Iwaonobori und in Tsurugizan, welche im Besitze der Mitsui Co. sind, in ihnen kann wegen des Schnees nur $^1/_2$ Jahr gearbeitet werden. Der 1902 geförderte Schwefel im ganzen Lande betrug 17 651 Tonnen.

Kochsalz. Das Kochsalz wird wie schon vor 2000 Jahren zu acht Zehnteln aus den salzigen Binnenseen gefördert, die mit dem Ozean in Verbindung stehen. Bei der Gesamtproduktion des Kochsalzes, die jährlich 6 Mill. Koku (1 Koku = 125 kg) beträgt, finden 100 000 Menschen Beschäftigung. Die Raffination des Rohsalzes wird in dem warmen Formosa mit Benutzung der Sonnenwärme ausgeführt, indem man die Sole in einem Bassin eindunsten läßt, um dann die konzentrierte Lösung zur Kristallisation zu bringen. In Japan läßt man auch durch Sonnenwärme Wassermengen, welche bei der Flut abgefangen wurden, eindunsten; das abgesetzte Salz wird dann in Kesseln mit Seewasser zur Lösung gebracht, dann erhitzt und dadurch eingeengt, um nun zu kristallisieren. Diese am meisten benutzte Methode heißt Agehama, das andere Verfahren, das sogenannte Irihama, geht von dem mit Kochsalz beladenen Küstensand aus, den man durch Begießen mit Seewasser noch an Salz angereichert hat. Dieser wird mit Seewasser ausgelaugt, die konzentrierte Sole wird durch Erhitzen eingedunstet.

Agehama erinnert wenigstens im ersten Teil an die Salzbereitung im amerikanischen Westen[1]). Es ist auch gar nicht unwahrscheinlich, daß japanische Salzsieder diese Kunst über den Stillen Ozean brachten. Goldsmith schreibt über die amerikanische Arbeitsweise wie folgt: Es werden große flache Gruben voll Seewasser gepumpt und nach dem Abdunsten immer neue Mengen zugelassen, bis der Boden mit starken Salzkrusten bedeckt ist.

Die weitere Reinigung des Salzes geschieht in Amerika durch trockene Raffination, indem man mehrmals aus dem trockenen Salze die feinpulverigen $MgCl_2$- und $MgSO_4$-Kristalle abbläst.

[1]) E. Goldsmith, Ueber Salzbereitung im amerikanischen Westen. Journ. Franklin Inst. **159**, 45—50, 1905. Chem. Zentralblatt 1905.

Anorganische Präparate. In der Nähe des Inlandsees liegt Osaka. Die bereits erwähnte Fabrik dieser Stadt fabriziert Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorkalk, Natronlauge und Superphosphat.

In der Ausstellung Japans in der Klasse der chemischen und pharmazeutischen Gewerbe, welche der kleinen Industrie des Landes entsprechend wenig umfangreich war, stellte Suzuki Saburosuke, Kanagawaken Jodsalze, Jod und Jodoform aus, die auf den Jodreichtum des Landes hinwiesen.

Ferner waren Lacke, Feuerwerkskörper und die größte Streichhölzerfabrik von Harima Koshichi aus Kobe vertreten.

Organisches. Dem Reiche der organischen Chemie gehörten die Pfefferminzöle und Menthole an, ferner die ebenso elegante wie glänzende Ausstellung des Kampfers von Formosa.

D. Schluß.

Wie schon am Anfange dieses Berichtes ausgesprochen und später gezeigt wurde, waren die chemischen Darbietungen der einzelnen Nationen auf der Weltausstellung zu St. Louis zu verschiedenartig, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Deshalb soll hier am Schlusse versucht werden, wenigstens insofern einen Zusammenhang herzustellen, als an Hand von Zahlen ein Bild gegeben werden soll, welche Rolle die einzelnen Staaten auf dem Weltmarkte spielen:

Import und Export 1902.

	Import	Export
Vereinigte Staaten Amerikas [1])	64 351 199	13 697 601 Dollars
Frankreich [2])	—	90 100 000 Francs
England [3])	9 026 584	11 559 057 Pfd. Sterl.
(„ 1903	8 846 688	12 079 554 „ „)
Deutschland [4])	322 867 000	430 411 000 Mark
(„ 1901	331 593 000	408 366 000 „)

Der Import der Vereinigten Staaten ist 5mal größer als der Export. Frankreich überrascht durch das Fehlen des Imports, der Export ist hier etwa ebenso groß wie die durchschnittliche Differenz zwischen

[1]) J. Scott Keltie, The statesman yearbook, London 1904, S. 1292.
[2]) l. c. S. 609.
[3]) l. c. S. 87.
[4]) l. c. S. 688.

Deutschlands Export und Import in den Jahren 1901/02. Englands Einfuhr verhält sich zu seiner Ausfuhr grob wie 3 : 4, dasselbe Verhältnis besteht in Deutschland. Auch ist in beiden Ländern zu bemerken, daß die Einfuhrzahlen in den Jahren kleiner, die Ausfuhrzahlen größer werden, daß man sich also dem Zustand in Frankreich nähert.

Um unmittelbar vergleichbare Werte zu erhalten, sind im folgenden die Exportwerte auf Mark umgerechnet worden.

Export 1902 in Mark.

Vereinigte Staaten Amerikas	13 697 601	Dollars	= ca. 58	Mill. Mark
Frankreich	90 000 000	Francs	= 72	„ „
England	11 559 057	Pfd. Sterl.	= 236	„ „
Deutschland			430	„ „

Daraus geht hervor, daß Deutschland, wo die Wissenschaft in höchster Blüte steht, auch an der Spitze der chemischen Industrie in Bezug auf die Exportwerte marschiert.

Wenn über eine neue Weltausstellung viel diskutiert worden ist und einige die von St. Louis als letzte bezeichnet haben, so ist doch wohl anzunehmen, daß die Völker der Erde sich einmal wieder Gelegenheit zum friedlichen Wettstreit geben werden.

Dann würde die Ausstellungsleitung den Besuchern einen großen Dienst erweisen, wenn sie die Art und Weise der Ausstellungen nach Möglichkeit vorher bestimmt, damit diese besser zu vergleichen sind, als es bisher der Fall war. Der belehrende Charakter des Ganzen würde dadurch wesentlich gewinnen.

Jedenfalls hat eine Weltausstellung Berechtigung, sie vereinigt die Völker, sie belehrt und spornt an.

Ihr Erfolg ist ein idealer und Idealismus tut dieser Zeit not.

Der Tetrachlorkohlenstoff,

unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete.

Von

Dr. B. M. Margosches in Brünn.

Vorwort.

Die in der Technik beziehungsweise im Laboratorium in Verwendung stehenden organischen Lösungsmittel sind bekanntlich ihrer Natur nach ganz verschieden. Bei der großen Bedeutung, die den Lösungs- und Extraktionsverfahren, sowohl in manchen Zweigen der chemischen Industrie wie auch bei der Durchführung einer großen Anzahl synthetischer und analytischer Methoden, zukommt, liegt wohl ein Bedürfnis vor für ein Sammelwerk, in welchem die verschiedenen organischen Lösungsmittel in systematischer Weise kritisch — ihrer Bedeutung nach kürzer oder ausführlicher — besprochen werden.

Jedem Chemiker, der sich diesbezüglich genauer orientieren wollte, dürfte wohl diese Lücke in unserer didaktischen Literatur aufgefallen sein. Die darüber in kleineren Lehr- und Handbüchern der chemischen Technologie verzeichneten Angaben sind naturgemäß fast immer unbefriedigend, und die größeren Handbücher, die ausführlichere Angaben geben, enthalten des öfteren, wegen des sukzessiven Erscheinens ihrer einzelnen Lieferungen bezw. Bände in größeren Zeitintervallen, veraltete Angaben. Ueber manche Lösungsmittel wie z. B. Benzol, Aethylalkohol u. s. w. findet man allerdings in Handbüchern über Steinkohlenteerdestillation, Spiritusfabrikation und anderen ausführliche Daten, aber auch in diesen wird auf die Verwendung dieser Produkte als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel keine besondere Rücksicht genommen.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, ein Sammelwerk in dem eingangs bezeichneten Sinne zu verfassen. Um mich zu orien-

tieren, ob ein solches Werk: „Ueber die in der Technik und im Laboratorium angewendeten bezw. anwendbaren organischen Lösungsmittel“ einem tatsächlichen Bedürfnisse entsprechen werde, trete ich zunächst in dieser „Sammlung“ mit einem, vor kurzem fertiggestellten — der Einheitlichkeit wegen mit den anderen Kapiteln später noch näher zu bearbeitenden — Kapitel, welches den „Tetrachlorkohlenstoff“ behandelt, in die Oeffentlichkeit, und wird die Aufnahme dieses Teiles des genannten Werkes in den Fachkreisen — der selbständigen Veröffentlichung wegen wurde dasselbe auf einer breiteren Grundlage gehalten — für die weitere Gestaltung des zu verfassenden Werkes maßgebend sein.

Einleitung.

Allgemeines.

Ueberblickt man die neuere und insbesondere neueste Literatur über die Eigenschaften und Verwendung der organischen Lösungsmittel, so kommt man zur Erkenntnis, daß von den verschiedenen angewendeten und anwendbaren organischen Lösungsmitteln dem Tetrachlorkohlenstoff, möglicherweise in nicht allzulanger Zeit, die ihm bereits vor Jahren vorausgesagte prädominierende Rolle zufallen werde. Aus diesem Grunde sowie auch, weil die über dieses Produkt in den größeren Werken gemachten Angaben besonders lückenhaft sind, habe ich zunächst die auf den Tetrachlorkohlenstoff sich beziehenden, in den verschiedensten Abhandlungen wissenschaftlichen und technischen Inhaltes zerstreuten Angaben gesichtet und systematisch und, soweit als möglich, kritisch besprochen. Auch einiges Neue wurde auf Grund eigener Versuche hinzugefügt.

Die Anordnung des Inhaltes ist folgende: zunächst werden einige geschichtliche und terminologische Daten angeführt, diesen folgen die Abschnitte:

Bildung und Herstellung,
Eigenschaften,
Untersuchung,
Verwendung

und am Ende werden noch einige Schlußbemerkungen gemacht.

Geschichtliches. Terminologisches.

Der Tetrachlorkohlenstoff wurde im Jahre 1839 von V. Regnault entdeckt. Regnault beschrieb die Bildung des Tetrachlorkohlenstoffes aus Chloroform und Chlor, ferner die Konstitution und insbesondere die physikalischen Eigenschaften dieses Produktes. Im Jahre 1840 beschrieb Dumas ein theoretisch allgemeineres Verfahren zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes durch Chlorieren des Methans. Es folgten dann 1843 das Verfahren von H. Kolbe, Chlorieren des Schwefelkohlenstoffes, und 1860 von A. W. Hofmann, Chlorieren des Schwefelkohlenstoffes unter Anwendung von Antimonchlorid. Die Identität der nach den Verfahren von Regnault und Kolbe hergestellten Produkte wurde unter anderen auch von Geuther (1858) bestätigt.

O. Braun, der sich bekanntlich mit der Ausarbeitung verschiedener Extraktionsverfahren viel beschäftigt hatte, äußerte sich bereits im Jahre 1875 in sehr günstiger Weise über den Tetrachlorkohlenstoff, indem er hervorhob, daß demselben „eine industrielle Zukunft bevorstehe, und daß er sich vorzüglich als Lösungs- und Extraktionsmittel statt des Chloroforms eigne“ [1]).

Im Jahre 1890 bezw. 1893 tauchten verschiedene praktische Vorschläge zur Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes auf, und wurden von Philipp u. a. die Vorzüge dieses Produktes gegenüber anderen Lösungsmitteln besprochen. Erst in den letzten Jahren hat man sich jedoch tatsächlich bemüht, dieses viele Vorteile gegenüber den gebräuchlichsten Lösungsmitteln aufweisende Produkt in die Technik einzuführen, doch befindet sich die Aufnahme desselben im Großbetrieb auch noch heute zum größten Teil im Versuchsstadium. Im Verlauf der Besprechung der nächsten Abschnitte werden die hier, um Wiederholungen zu vermeiden, nur sehr spärlich gemachten Angaben vervollständigt werden. —

Von den verschiedenen Bezeichnungen, die dem Produkte CCl_4 gegeben wurden, habe ich konsequent die heute, sowohl in der wissenschaftlichen wie auch in der technischen Literatur gebräuchliche Bezeichnung „Tetrachlorkohlenstoff“ verwendet. Die Bezeichnungen „Vierfachchlorkohlenstoff“, „Kohlenstofftetrachlorid“, „Kohlenstoffperchlorid“, „Tetrachlormethan“ bezw. „Perchlormethan“, welche dieser Verbindung auch zu-

[1]) In A. W. Hoffmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie. Braunschweig 1875, Bd. I, S. 278.

kommen, sind zwar ebenfalls im Gebrauche, jedoch in viel geringerem Maße als die Erstgenannte [1]).

Früher sprach man auch von „Trichlormethylchlorür", „Kohlensuperchlorid", Kohlenstoffsuperchlorid", „Zweifachchlorkohlenstoff" u. s. w.

Die Bezeichnung des Tetrachlorkohlenstoffes mit „Kohlenstoffchlorid", „Chlorkohlenstoff" [2]), „Kohlenchlorid" kann leicht zu Mißverständnissen Anlaß geben und wurde daher vermieden.

Erwähnt sei noch, daß in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts ein als „Katharin" bezeichnetes Fleckenreinigungsmittel, welches aus Tetrachlorkohlenstoff bestand, in den Handel kam, und daß seit kurzer Zeit der Tetrachlorkohlenstoff auch unter der Bezeichnung „Benzinoform" als Fleckenreinigungsmittel erhältlich ist.

I. Abschnitt.

Bildung und Herstellung.

In diesem Abschnitte werden zunächst diejenigen „Verfahren" besprochen, welche „historisches bezw. theoretisches Interesse" besitzen. Ich gehe dann zur Beschreibung jener „Verfahren" über, welche auch „von technischer Bedeutung" sind, ohne jedoch hierbei die rein wissenschaftliche Seite außer acht zu lassen, und werde auch einige Verfahren von rein theoretischem Werte anführen. Insbesondere werden jene Verfahren, welche gute Ausbeute geben, ausführlicher beschrieben — allerdings nur nach der zur Verfügung gewesenen Patentliteratur.

Den Schluß dieses Abschnittes bilden einige Mitteilungen über die Art und Weise der „Reinigung des rohen bezw. käuflichen Tetrachlorkohlenstoffes."

Der leichteren Uebersichtlichkeit wegen werde ich den verschiedenen Kapiteln dieses Abschnittes die eben genannten Inhaltsbezeich-

---

[1]) Nicht ausgeschlossen erscheint die Einbürgerung des Wörtleins „Tetra" als Bezeichnung für CCl_4 in der Industrie bezw. im Handel.

[2]) Um in dieser Monographie nur dasjenige zu besprechen, was sich direkt auf den Tetrachlorkohlenstoff bezieht, unterlasse ich jedwede einleitenden Bemerkungen über die sonstigen Verbindungen des Chlors mit dem Kohlenstoff. — Aus eben genanntem Grunde wurden auch die Ausgangsmaterialien, welche insbesondere zur technischen Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes benötigt werden, wie auch der bei der Herstellung sich bildende Chlorschwefel (S_2Cl_2) keiner Besprechung unterzogen. — Es ist selbstverständlich, daß in dem angezeigten Werke auch hierüber Erwähnung getan werden wird.

nungen vorangehen lassen, wobei jedoch ausdrücklich betont werden soll, daß sie ihrem Inhalte nicht vollkommen entsprechen.

A. Verfahren von historischem bezw. theoretischem Interesse.

Die Entdeckung des Tetrachlorkohlenstoffes gelang, wie bereits oben erwähnt, V. Regnault durch Chlorieren des Chloroforms:

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl.$$

Regnault beschrieb die Herstellung dieses „neuen" Produktes in einem besonderen Abschnitte seiner Arbeit[1]), welcher als „Drittes Produkt der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür (éther hydrochlorique perchloruré)" bezeichnet ist, folgendermaßen:

„Das Chlor entzieht dem Chloroform noch Wasserstoff, aber, selbst in der Sonne, nur schwierig. Am besten bringt man das Chloroform in eine tubulirte Retorte mit Vorlage und leitet das Chlor durch den Tubulus in die Flüssigkeit, welche man dann mehrmals in dem Gasstrom destillirt, bis man keine Entwickelung von Salzsäure mehr bemerkt. Den Apparat stellt man in die Sonne. Die Flüssigkeit wird hierauf zur Entfernung des aufgelösten Chlors mit Quecksilber geschüttelt und destillirt."

Auch durch anhaltendes Chlorieren von Methyl- oder Methylenchlorid gelangte Regnault zum Tetrachlorkohlenstoff.

Nach Regnault haben sich noch andere Chemiker mit der Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes aus Chloroform befaßt[2]), diese hatten größtenteils das Studium des Verlaufes dieser Reaktion unter Anwendung von Katalysatoren, in diesem speziellen Falle also von Chlorüberträgern, somit die Beschleunigung der Reaktion, im Auge. Als „Chlorüberträger"[3]) seien hier speziell Jod, Antimontrichlorid und Aluminiumchlorid genannt.

C. Friedel und R. D. Silva[4]) wandten Chlorjod an, und

---

[1]) V. Regnault, Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes und über mehrere Punkte der Aethertheorie. Ann. Chem. Pharm. **33** (1840), 310. Die Verbindung CCl_4, bezw. ihrer älteren Formel nach C_2Cl_3, wird auf S. 332 f. besprochen. Aus Ann. chim. phys. [2] **71** (1839), 353 (spez. 377).

[2]) Gleich hier soll bemerkt werden, daß man seit einer Reihe von Jahren und insbesondere in der neuesten Zeit bestrebt ist, die Herstellung von Chloroform aus Tetrachlorkohlenstoff technisch zu gestalten.

[3]) Ueber die Wirkungsweise derselben vergl. u. a. Th. Posner, Lehrbuch der synthet. Methoden der organ. Chemie. Leipzig 1903, S. 59.

[4]) C. Friedel und R. D. Silva, Bull. soc. chim. Paris [2] **17** (1872), 537; Jahresb. Chem. **1872**, 286. Vergl. auch H. Müller, Chem. Soc. Journ. **1862**.

fanden, daß sich bei mehrtägigem Erhitzen von Chloroform mit Chlorjod auf 160 bis 170° Tetrachlorkohlenstoff in größerer Menge bilde:

$$CHCl_3 + 2JCl = CCl_4 + HCl + J_2.$$

Das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Chloroform untersuchte C. W. Lößner[1]) und fand, daß letzteres mit Antimonpentachlorid (gleiche Mol.) am Rückflußkühler behandelt, oder im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, Tetrachlorkohlenstoff, Antimontrichlorid und Chlorwasserstoff liefert. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:

$$CHCl_3 + SbCl_5 = CCl_4 + SbCl_3 + HCl.$$

A. Mouneyrat[2]) hat die chlorierende Wirkung des Aluminiumchlorids in der Methanreihe und speziell die Einwirkung von Chlor auf Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beschrieben. Nach seinen Versuchsergebnissen liefert Chloroform, Chlor und Aluminiumchlorid die zu erwartende Tetrahalogenverbindung nur in kleiner Menge. Beim Einleiten von trockenem Chlor in erhitztes Chloroform ohne Hinzufügung von pulverisiertem Aluminiumchlorid entsteht, bei Anwendung gleicher Mengen von Chlor und Chloroform wie im ersten Falle, die gleiche Menge Tetrachlorkohlenstoff, und der Schluß, den Mouneyrat hierbei gezogen hat, daß das Aluminiumchlorid in diesem Falle nicht chlorierend wirkt, erscheint somit berechtigt.

Bei lebhafter Rotglut zersetzt sich das Chloroform nach Besson[3]) unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Perchlorbenzol. Bei niedriger Temperatur ist die Zersetzung sehr schwach, wird aber durch Jod verstärkt. Leitet man den Dampf von Chloroform, das mit 1% Jod versetzt ist, mehrmals durch ein schwach rotglühendes, mit Braunstein gefülltes Glasrohr, und regelt man dabei die Temperatur so, daß keine Kohlenstoffabscheidung stattfindet, so entweicht Chlorwasserstoff und das hierbei erhaltene flüssige Destillat enthält zum Teil auch Tetrachlorkohlenstoff. (In 100 Teilen desselben 15 Teile Tetrachlorkohlenstoff.)

Während man nach den Versuchen von Regnault, durch Chlorieren, aus Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform zum

[1]) C. W. Lößner, Journ. f. prakt. Chem. [2] **13** (1876), 418; Jahresb. Chem. **1876**, 304.

[2]) A. Mouneyrat, Bull. soc. chim. Paris [3] **19** (1898), 179. Chem. Zentralbl. **1898** I, 883. Die chlorierende Wirkung des Aluminiumchlorids in der Aethanreihe hängt nach Mouneyrat davon ab, daß diese Körper Aethylenbindungen bilden können. Vergl. auch B. Aronheim, Ber. d. d. chem. Ges. **9** (1876), 1788.

[3]) A. Besson, Compt. rend. **116** (1893), 102.

Tetrachlorkohlenstoff gelangen kann, ist es auch möglich, nach Dumas[1]), durch Chlorieren des Kohlenwasserstoffes, der diesen Verbindungen zu Grunde liegt, also des Methans, ebenfalls den Tetrachlorkohlenstoff zu erhalten:

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl.$$

Die Reaktion durchläuft die verschiedenen Phasen:

$$\begin{aligned} CH_4 + Cl_2 &= CH_3Cl + HCl \\ CH_3Cl + Cl_2 &= CH_2Cl_2 + HCl \\ CH_2Cl_2 + Cl_2 &= CHCl_3 + HCl \\ CHCl_3 + Cl_2 &= CCl_4 + HCl. \end{aligned}$$

A. Damoiseau[2]) stellte Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff dar, indem er die gemischten Dämpfe von Methylchlorid und Chlor durch ein auf 250 bis 350° erhitztes mit vorher ausgeglühter pulverförmiger Tierkohle gefülltes Rohr geleitet hatte[3]). Beim Erhitzen von Methylenbromid mit Phosphorpentachlorid entsteht neben Tetrabromkohlenstoff auch Tetrachlorkohlenstoff, wie dies von R. Höland[4]) hervorgehoben wurde.

Von anderen Bildungsweisen des Tetrachlorkohlenstoffes, die nur theoretisches Interesse besitzen, seien noch folgende erwähnt.

Aceton liefert in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Soda und Natriumhypochlorit geringe Mengen von Tetrachlorkohlenstoff. So haben Robineau und Rollin[5]) aus 2000 Teilen Natriumhypochlorit (45%ig), 200 Teilen Soda (36° Bé) und 16 Teilen Aceton durch dreistündiges Erhitzen der Masse am Rückflußkühler eine sehr geringe Ausbeute an Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Das Hauptprodukt bildet, insbesondere bei Ueberschuß von Aceton, das Chloroform.

Läßt man auf wasserfreies Chloral trockenes Chlor (im

---

[1]) J. Dumas, Ueber die Einwirkung des Chlors auf den aus essigsauren Salzen entstehenden Kohlenwasserstoff. Ann. Chem. Pharm. **33** (1840), 187; aus Ann. chim. phys. [2] **73** (1840), 95. — Nach F. Krafft und V. Merz (Ber. d. d. chem. Ges. **8** [1875], 1045 u. 1296) erhält man auch durch anhaltendes Chlorieren von Propan und Isobutan (mit Chlorjod) den Tetrachlorkohlenstoff.

[2]) A. Damoiseau, Compt. rend. **92** (1881), 42; Jahresb. Chem. **1880**, 376.

[3]) Vergl. auch die Prioritätsansprüche von Melsen, Compt. rend. **92** (1881), 145.

[4]) R. Höland, Ann. Chem. **240** (1887), 225; Jahresb. Chem. **1887**, 741.

[5]) Robineau und Rollin, Ueber Kohlenstofftetrajodid, -bromid und -chlorid. Monit. scient. [4] **1** (1894), 341; Jahresb. Chem. **1894**, 762.

Sonnenlicht) einwirken, so bildet sich nach H. Gautier[1]) Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenoxychlorid (Phosgen) und Chlorwasserstoff:

$$CCl_3CHO + 2Cl_2 = CCl_4 + COCl_2 + HCl.$$

W. Hentschel[2]) fand, daß wenn man Perchlormethylformiat unter Rückflußkühlung auf Aluminiumchlorid tropft, eine hohe Wärmeentwicklung stattfindet, namentlich so lange das Chlorid noch nicht durchfeuchtet ist; die Flüssigkeit bleibt, so lange die Zufuhr des Chlorids dauert, im Sieden, und es bildet sich Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd:

$$ClCOOCCl_3 = CCl_4 + CO_2.$$

Bei anhaltendem Chlorieren („Perchlorieren") einiger aromatischer Substanzen bildet sich neben anderen Kohlenstoffchloriden (Perchloräthan, Perchlorbenzol u. s. w.) in größerer oder geringerer Menge auch Tetrachlorkohlenstoff.

Die von F. Krafft und V. Merz (l. c.), G. Ruoff[3]) und von Merz und W. Veith[4]) erzielten Ergebnisse mit: Cumol, Cymol, Diphenylmethan, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Phenol, Kresol, Pyrogallol[5]), Chloranil, Anisol, Kampfer u. s. w., unter Anwendung von Chlorjod oder Antimonpentachlorid, bestätigen das eben angeführte.

Beim Behandeln von Methylsulfid mit Chlor bildet sich nach Riche[6]), neben verschiedenen Produkten [$(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$] in geringer Menge auch Tetrachlorkohlenstoff.

Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in Schwefelcyanmethyl im Sonnenlicht, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, entsteht nach J. W. James[7]) Cyanürchlorid, welches sich beim Stehen der orangegelb gefärbten Flüssigkeit ausscheidet. Die Mutterlauge liefert beim Destillieren eine bei 70 bis 75° siedende Fraktion: Thio-

---

[1]) H. Gautier, Bull. soc. chim. Paris [2] **45** (1886), 86; Jahresb. Chem. **1886**, 1623; vergl. auch Compt. rend. **101** (1885), 1161; Jahresb. Chem. **1885**, 1294.

[2]) W. Hentschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36** (1887), 99, 209, 305 und 468; Jahresb. Chem. **1887**, 1575.

[3]) G. Ruoff, Ber. d. d. chem. Ges. **9** (1876), 1483—1500; diese Arbeit wurde auf Veranlassung von V. Merz unternommen.

[4]) V. Merz und W. Veith, Ber. d. d. chem. Ges. **16** (1883), 2869.

[5]) Das Verhalten des Phloroglucins beim Chlorieren beschreiben H. Hlasiwetz und J. Habermann, Wien. Akad. Ber. (2. Abt.) **62** (1870), 125.

[6]) Riche, Ann. chim. phys. [3] **43** (1855), 283.

[7]) J. W. James, Journ. f. prakt. Chem. [2] **35** (1887), 469; Jahresb. Chem. **1887**, 649.

carbonylchlorid und Tetrachlorkohlenstoff; und eine bei 148 bis 150° siedende Fraktion: Perchlormethylmerkaptan oder Thiocarbonyltetrachlorid und schließlich noch eine geringe Menge Cyanürchlorid.

Thiocarbonylchlorid wird durch Einleiten von Chlor in Thiocarbonyltetrachlorid übergeführt, und dieses liefert bei fortdauerndem Einleiten von Chlor in gelinder Wärme Zweifachchlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff.

W. Spring und C. Winssinger[1]) haben die Einwirkung des Chlors, in Form von Jodtrichlorid, auf Sulfoverbindungen beschrieben. Wurde Jodtrichlorid nicht ganz in der Menge, welche nach der Gleichung:

$$6JCl_3 + C_3H_7SO_3H = \mathbf{CCl_4} + C_2Cl_6 + ClSO_3H + 7HCl + 3J_2$$

zum Ersatz sämtlichen Wasserstoffes in der Propylsulfosäure durch Chlor ausreichen würde, sondern nur etwa fünf Moleküle JCl_3 angewendet, so entstanden unter anderem Perchloräthan und Tetrachlorkohlenstoff. Es mußte dabei im geschlossenen Rohre längere Zeit auf 170° erhitzt werden, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Von theoretischem Interesse ist schließlich auch die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Tetrabrom- und Tetrajodkohlenstoff:

$$CBr_4 + 2Cl_2 = \mathbf{CCl_4} + 2Br_2 \text{ und } CJ_4 + 2Cl_2 = \mathbf{CCl_4} + 2J_2$$ [2]).

B. Verfahren von technischer Bedeutung.

Kolbe[3]) hat als erster (1843) ein auch technisch brauchbares Verfahren zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes beschrieben, welches, allerdings mit gewissen Verbesserungen, auch heute in manchen Fabriken noch im Gebrauche ist. Als Ausgangsmaterialien wählte er Schwefelkohlenstoff und Chlor, und hatte bei der Durchführung seiner Versuche eigentlich nur die wissenschaftliche Seite dieses Verfahrens im Auge. Kolbe untersuchte zunächst das Verhalten trockenen Chlorgases gegen Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur genauer, da vorläufige Versuche zeigten, daß nur auf diesem Wege gute Ausbeuten an Tetrachlorkohlenstoff zu erreichen sind.

---

[1]) W. Spring und C. Winssinger, Belg. Acad. Bull. [3] **4** (1882), 230; Jahresb. Chem. **1882**, 990; vergl. auch Jahresb. Chem. **1881**, 857.

[2]) M. G. Gustavson, Ann. Chem. Pharm. **172** (1874), 173. Nach H. Moissan, Compt. rend. **113** (1891), 19: $CJ_4 + 4Cl_2 = \mathbf{CCl_4} + 4JCl$.

[3]) Heinrich Kolbe, Ueber die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff. Ann. Chem. Pharm. **45** (1843), 41—46. Diese Untersuchung wurde von Kolbe auf Anregung Wöhlers unternommen.

Wenn auch Kolbe nicht als Entdecker des Tetrachlorkohlenstoffes hingestellt werden kann, so ist seine ungefähr vier Jahre nach der Entdeckung des Tetrachlorkohlenstoffes erschienene Mitteilung seiner Versuchsergebnisse für die weitere Gestaltung des Herstellungsprozesses von grundlegender Bedeutung gewesen, und es ist daher am Platze, einiges aus derselben hier wörtlich zu zitieren, insbesondere um auch gleichzeitig die Gründlichkeit, mit welcher Kolbe diese Untersuchung durchführte, hervorheben zu können.

Kolbe berichtet (l. c.) bezüglich der Bildung des Tetrachlorkohlenstoffes, welche nach der Reaktionsgleichung:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

vor sich geht, und über die Herstellung dieses Produktes folgendes:

„Ich leitete einen Strom von vollkommen getrocknetem Chlorgas durch ein Gefäss, welches Schwefelkohlenstoff enthielt, der also in dem Gase abdunstete. Dieses Gemenge beider Gase wurde von hier aus durch ein, zur Vergrösserung der Oberfläche mit Porcellanstückchen gefülltes Porcellanrohr geleitet, und dieses in starke Glühhitze versetzt. An dem andern Ende war es mit einem gut abkühlenden Condensationsapparat versehen. In diesem sammelte sich im Verlaufe der Operation eine gelbrothe, wie Chlorschwefel riechende Flüssigkeit an, deren Quantität viel grösser war, wie die des angewandten Schwefelkohlenstoffs. Ausserdem war weder die Bildung eines anderen Products, noch die Abscheidung von Kohle in dem Porcellanrohr zu bemerken.

Das so erhaltene Liquidum war, wie die nähere Untersuchung ergab, ein Gemenge von Chlorschwefel und dem neuerlich von Regnault entdeckten Kohlensuperchlorid CCl_4. Mit Wasser zersetzt es sich nach und nach in Schwefel, schweflige Säure, Salzsäure und Kohlensuperchlorid, welches sich als ein schweres, mit Wasser nicht mischbares, farbloses Liquidum abscheidet. Um dieses letztere daraus zu erhalten, ist es am besten, das rohe Gemenge allmählich, so dass keine Erhitzung entsteht, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueberschuss zu vermischen, damit eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen und endlich der Destillation zu unterwerfen. Das Kohlensuperchlorid geht dann rein über[1]) und kann auf diese Weise mit Leichtigkeit in jeder Menge dargestellt werden. Man hat nur darauf zu achten, dass das Chlorgas vollkommen trocken sey, weil die Gegenwart von Wasser zur Entstehung des von Berzelius und Marcet entdeckten krystallinischen flüchtigen Körpers, den man als eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlor-unterschwefliger Säure betrachten kann, Veranlassung giebt. Ferner braucht man den Schwefelkohlenstoff nicht zu erwärmen; er dunstet gerade in der Menge ab, die von dem beigemischten Chlor-

[1]) Es sei hier bemerkt, daß Geuther nachgewiesen hat, daß dieses Reinigungsverfahren (mittels Kalilauge) keine befriedigende Resultate liefert. Der von Geuther darüber gemachte Vorschlag wurde neuerdings von Schmitz-Dumont als unzureichend erwiesen, vergl. weiter unten unter C.

gase zersetzt werden kann. Befördert man seine Verflüchtigung durch Erwärmen, so entgeht ein Antheil der Zersetzung, und ist nachher nur schwierig und langsam, am Besten noch durch Behandeln mit kaustischem Kali, von dem Kohlensuperchlorid zu trennen."

Ueber das Verhalten des trockenen Chlorgases gegen Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur sei hier folgender Absatz aus der Arbeit von Kolbe zitiert:

„Anders ist die Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur; schüttet man in eine geräumige Flasche, die mit sorgfältig getrocknetem Chlorgas angefüllt ist, einige Grammen Schwefelkohlenstoff und lässt sie wohlverschlossen Tage oder Wochen lang stehen, gleichviel ob im Dunkeln oder im Sonnenschein, so verschwindet allmählig die Farbe des Chlors, und der Schwefelkohlenstoff verwandelt sich in ein dunkelgelbes Liquidum. Beim Oeffnen der Flasche bemerkt man, dass ein luftverdünnter Raum entstanden ist.

Das so gebildete Liquidum ist ein Gemenge von Chlorschwefel und einer neuen, bisher nicht bekannt gewesenen Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Chlor"[1]).

Im Jahre 1845 veröffentlichte Kolbe[2]) weitere Beiträge, betreffend die Untersuchung einer Reihe von Verbindungen, welche aus der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes durch Chlor entstehen.

Die nämliche Veränderung, welche der Schwefelkohlenstoff durch Chlor bei Rotglut erleidet (vergl. oben), findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man einige Tropfen derselben in einer trockenen Glasflasche, welche luftdicht verschlossen werden kann, mit Chlorgas längere Zeit in Berührung läßt.

Die geringe Menge Schwefelkohlenstoff verdunstet gewöhnlich in jenem Gase, und nach einigen Tagen scheiden sich Tropfen einer dunkelroten Flüssigkeit ab, welche aus Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff besteht, und woraus letzterer durch Destillation, unter Anwendung von Kaliumhydroxyd, getrennt werden kann.

Die Produkte, welche durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff erhalten werden, sind zweierlei Art, je nachdem jene beiden Körper im trockenen oder feuchten Zustande in Wechselwirkung geraten.

Schwefelkohlenstoff und Chlor müssen, damit Bildung des Tetrachlorkohlenstoffes bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, absolut trocken sein, denn die geringste Feuchtigkeitsmenge veranlaßt die Ent-

[1]) Ueber die Trennung des Chlorschwefels von dieser von Kolbe als der Zusammensetzung $CSCl_2$ entsprechenden Verbindung vergl. in der Originalarbeit, wie auch Rathke weiter unten.

[2]) H. Kolbe, Beiträge zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen. Ann. Chem. Pharm. **54** (1845), 145.

stehung einer Verbindung, welche nebst Kohlenstoff und Chlor auch Schwefel und Sauerstoff enthält[1]).

Während man heute den Schwefelkohlenstoff als eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes ansehen, und die von Regnault vorgeschlagene Herstellung desselben aus Chloroform als nur theoretisches Interesse besitzend bezeichnen könnte, war lange Zeit nach der Entdeckung des Tetrachlorkohlenstoffes dies nicht der Fall gewesen.

So z. B. leitet A. W. Hofmann[2]) eine diesbezügliche im Jahre 1860 veröffentlichte Arbeit mit folgenden Worten ein:

„Bei unbewölktem Himmel wird es Niemand einfallen, den Chlorkohlenstoff CCl_4 auf andere Weise als aus dem Chloroform darzustellen. Unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes in einem Strome trockenen Chlorgases destilliert, verwandelt sich das Chloroform mit Leichtigkeit in Chlorkohlenstoff. Der Londoner Novemberhimmel ist jedoch dieser Darstellung nichts weniger als günstig, und ich musste daher, als ich jüngst Chlorkohlenstoff für einen Versuch bedurfte, zu einer anderen Methode meine Zuflucht nehmen. Prof. Kolbe hat bekanntlich gezeigt, dass sich der Schwefelkohlenstoff bei Rothglühhitze mit dem Chlor zu Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff umsetzt. Ich habe selbst mehrfach Gelegenheit gehabt dieses Verfahren zu prüfen, welches, wenn es sich um grosse Mengen handelt, nichts zu wünschen übrig lässt. Wenn man aber rasch eine kleine Quantität Chlorkohlenstoff bereiten will, so ist man kaum geneigt den etwas schwerfälligen Apparat für diesen Zweck zusammenzustellen."

Hofmann hat das Herstellungsverfahren von Kolbe modifiziert, indem er als Chlorierungsmittel bezw. später als Chlorüberträger das bereits früher von Wöhler zu Chlorierungszwecken empfohlene Antimonpentachlorid bezw. Antimontrichlorid benutzte.

Vermischt man Schwefelkohlenstoff mit Antimonpentachlorid, so tritt einige Augenblicke nach dem Vermischen beider Flüssigkeiten eine lebhafte Reaktion ein; die Mischung verbleibt kurze Zeit im Sieden und scheidet beim Erkalten eine reichliche Menge von Antimontrichlorid, welche mit Schwefelkristallen durchsetzt ist, ab. Die von den Kristallen abgegossene Flüssigkeit enthält neben unverändertem Schwefelkohlenstoff und etwas Chlorschwefel vorzugsweise Tetrachlorkohlenstoff:

$$CS_2 + 2SbCl_5 = \mathbf{CCl_4} + 2SbCl_3 + 2S.$$

[1]) In dieser zweiten Abhandlung Kolbes werden hauptsächlich das Entstehen und die Eigenschaften dieser Verbindung (CSO_2Cl_5) besprochen.

[2]) Aug. Wilh. Hofmann, Vermischte Beobachtungen. 3. Ueber das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes zum Antimonchlorid. Ann. Chem. Pharm. **115** (1860), 264. — Vergl. auch B. Aronheim, loc. cit.

Wegen der Chlorschwefelbildung (sekundäre Reaktion zwischen $SbCl_5$ und S) erhält man nicht die theoretische Ausbeute. Die Methode wird ungleich ergiebiger, wenn man in einer Retorte Antimonpentachlorid mit einem beträchtlichen Ueberschuß von Schwefelkohlenstoff mischt und das siedende Flüssigkeitsgemisch mit einem Strome trockenen Chlorgases behandelt. Man kann auf diese Art mit einer geringen Quantität von Antimonpentachlorid (bezw. Antimontrichlorid [1]) große Mengen von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff überführen.

Der auf diese Weise erhaltene Tetrachlorkohlenstoff wird einer Destillation unterworfen und der unter 100° siedende Anteil mit siedender Kalilauge behandelt und dann nochmals destilliert.

Die hier genannten Verfahren von Kolbe und Hofmann wurden im Laufe der Zeit in verschiedener Weise abgeändert, und wir wollen nun diese Modifikationen ihrer Bedeutung nach kürzer oder ausführlicher im folgenden besprechen.

Durch Anwendung von Jod als Chlorüberträger geht die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Chlor viel rascher von statten. Hierauf wurde von H. Müller[2]), Morel, Rathke, Klason u. a. hingewiesen. W. H. und J. D. Lever und E. G. Scott[3]) haben von dieser Eigenschaft des Jods bei der Ausarbeitung eines technischen Herstellungsverfahrens Gebrauch gemacht. Sie leiten trockenes Chlor in langsamem Strome in Schwefelkohlenstoff ein, in welchem 2—12% Jod gelöst sind. Die Reaktion erfolgt, da das Jod hier nur als Chlorüberträger wirkt, nach dem bereits angeführten Reaktionsschema:

$$CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Wenn das ursprüngliche Volumen des Schwefelkohlenstoffes sich um das Dreifache vermehrt hat, destilliert man, wobei zuerst Tetrachlorkohlenstoff übergeht. Derselbe wird fraktioniert, mit Alkalilauge gewaschen und wieder destilliert; das Jod kann aus den alkalischen Waschwässern wiedergewonnen werden. Zwei Drittel des angewandten

[1]) Es ist einleuchtend, daß man auch Antimontrichlorid bei dieser Modifikation des Verfahrens verwenden kann, da ja dasselbe durch den Chlorstrom in die Pentachloridverbindung überführt werden würde.

[2]) Ueber die Wirkung des Jods als Chlorüberträger vergl. H. Müller, Chem. Soc. Journ. **15** (1862), 41.

[3]) W. H. und J. D. Lever und E. G. Scott, Port Sunlight bei Birkenhead, Cheshire, Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff, Engl. Patent Nr. 18990 (1889) veröffentl. am 26. November 1891. Konf. Jurisch in Dammers Handb. d. chem. Technol. 1893, **1**, 106, Conroy, Revue générale des sciences **13** (1902), 374 und Ref. Chem. Ztg. **15** (1891), 707.

Chlors werden hierbei in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt. Brom und Antimonpentachlorid sind nach Lever und Scott weniger wirksam als Jod [1]).

Außer dem Schwefelmonochlorid S_2Cl_2 (welches wir kurzweg als „Chlorschwefel" bezeichnen) entsteht als Nebenprodukt bei der obengenannten Reaktion in geringer Menge auch Schwefeldichlorid (Zweifachchlorschwefel) (SCl_2); zur Ueberführung desselben in das Monochlorid (S_2Cl_2) wurde folgendes Herstellungsverfahren des Tetrachlorkohlenstoffes ausgearbeitet bezw. empfohlen [2]): Man sättigt Schwefelkohlenstoff mit trockenem Chlorgas und setzt dann, zur Ueberführung des nebenbei entstehenden Schwefeldichlorids (Siedep. 64°) in das höher siedende Schwefelmonochlorid (Siedep. 137°), so viel Schwefel hinzu [3]), als der Hälfte der an Schwefelkohlenstoff verarbeiteten Menge entspricht, und trennt dann das Schwefelmonochlorid durch fraktionierte Destillation vom unter 130° übergehenden Tetrachlorkohlenstoff. Dem entsäuerten Destillat wird der letztere mit gespannten Wasserdämpfen entzogen und dann entwässert. Nach diesem Verfahren liefern 100 kg Schwefelkohlenstoff: 170 kg Tetrachlorkohlenstoff und 150 kg Chlorschwefel.

Zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff im kleinen bezw. als Vorlesungsversuch kann man nach R. Arendt [4]) einen Apparat, der dem bekannten zur Einwirkung von Chlor und Wasserdampf benutzten ähnlich ist, verwenden.

Der Apparat besteht aus einem mit Porzellanstücken gefüllten Porzellanrohr, welches mit einer tubulierten, Schwefelkohlenstoff enthaltenden Retorte verbunden ist. In diese wird durch den Tubulus ein Chlorstrom eingeleitet und der aus dem Vorstoß austretende Dampf in einer gekühlten Vorlage kondensiert. Man bringt das

---

[1]) Antimonpentachlorid soll nach Eckenroth (vergl. Conroy loc. cit. und Pharm. Ztg. **37** [1892], 388) insbesondere in Deutschland viel angewendet worden sein. Vergl. auch H. Müller loc. cit.

[2]) Dieses Verfahren ist von M. Klar in seinem „Bericht über Spiritus, Spirituspräparate etc. für das Betriebsjahr 1895" (Chem. Ind. **19** [1896], 159) nach Pharm. Ztg. **1895** beschrieben worden. — Bezüglich der Konstitution der Verbindung SCl_2 vergl. die neuesten Arbeiten von Ruff, Boeseken u. a.

[3]) Es soll hier bemerkt werden, daß bereits Morel, Compt. rend. **84** (1877) 1460, dies empfohlen hat.

[4]) Rudolf Arendt, Technik der Experimentalchemie, Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente, Hamburg u. Leipzig, L. Voß 1900, 500—502. — Die Ausführung dieses Versuches im Hörsaal (in der Klasse) wird von Arendt nicht empfohlen.

Rohr zuerst zum Glühen und setzt dann die Chlorentwicklung in Gang. Es bilden sich hierbei Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel.

Leichter geht die Einwirkung von statten, wenn man, wie bereits oben erwähnt, in dem Schwefelkohlenstoff etwas Jod auflöst. Hier bedarf es keiner Erhitzung, sondern das Chlor wird einfach in die in einem Kolben enthaltene Lösung eingeleitet. Es tritt Erwärmung ein, weshalb man, wenn nötig, in geeigneter Weise für Abkühlung zu sorgen hat. Die anfangs violette Lösung wird bald dunkelbraun und schließlich weinrot, wobei sich das Volumen beträchtlich vermehrt.

Man setzt den Versuch so lange fort, bis keine Chlorabsorption mehr stattfindet. Zur Vollendung der Reaktion ist ein lange fortgesetztes Einleiten von Chlor nötig, da der Schwefelkohlenstoff, wie sich aus der Reaktionsformel (siehe oben) ergibt, mehr als das Doppelte seines Gewichtes absorbiert (76,12 Gewichtsteile CS_2 : 212,70 Gewichtsteilen Cl oder 1 Gewichtsteil CS_2 : 2,79 Gewichtsteilen Cl).

(Um 100 ccm Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff umzuwandeln, benötigt man 580 g reinen Braunstein und mindestens 1 1/4 Liter konzentrierter Salzsäure.)

Nach dem Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit ein kristallinischer Körper ab, und die Lösung besteht aus einem Gemenge von Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff, welche man in diesem Falle durch Schütteln mit Wasser voneinander trennt[1]).

A. Mouneyrat[2]) wählte bei der Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes aus Schwefelkohlenstoff denselben Chlorüberträger (Aluminiumchlorid), den er ohne Erfolg bei der Herstellung desselben aus Chloroform angewendet hatte.

Werden 300 g Schwefelkohlenstoff und 5 g Aluminiumchlorid zum Kochen erhitzt und wird nach dem Erkalten unter Kühlen mit Wasser ein Chlorstrom eingeleitet, so wird das Chlor vollkommen absorbiert und es entsteht Tetrachlorkohlenstoff neben Chlorschwefel in guter Ausbeute.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht das von M. Urbain[3]) ausgearbeitete technische Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff.

---

[1]) $2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl$.

[2]) A. Mouneyrat, Bull. soc. chim. Paris [3] **19** (1898), 262. Chem. Zentralblatt 1898 I, 1014.

[3]) A. E. Urbain, Us, Seine et Oise, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff. Franz. Patent Nr. 308 916 von 1901 (und Zusatzpatent). Ref. Chem. Revue der Fett- und Harzindustrie **9** (1902), 289; Englisches Patent Nr. 13 733 vom 5. Juli 1901, veröff. 28. Mai 1903. Ref. Chem. Ztg. **26** (1902), 1086.

Wasserfreies, pulverisiertes Aluminiumchlorid (oder ein analoges Chlorid eines Metalles oder Nichtmetalles, z. B. Chlorschwefel [vergl. diesbezüglich das ungefähr 10 Jahre früher angemeldete Patent von Müller und Dubois]) wird zu Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 2 : 200 hinzugefügt. Man läßt die Mischung eine halbe Stunde sieden. Durch die abgekühlte Flüssigkeit wird dann ein völlig trockener und von anderen Gasen möglichst befreiter Chlorstrom hindurchstreichen gelassen, bis das ursprüngliche Gewicht aufs 3,8fache gestiegen ist. Das erhaltene Produkt besteht zum größten Teil aus Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel, enthält aber noch außerdem chlor- und schwefelhaltige Bestandteile, welche vor der Destillation entfernt werden müssen. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen erwies sich das Hinzufügen von (ca. 0,05 %) Eisenfeilspänen oder einem ähnlichen Metalle als zweckmäßig. Erhitzt man nun, so geht eine energische Reaktion vor sich, die Nebenprodukte werden zerstört und nur Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel bleiben unverändert zurück. Durch Destillation zwischen 60 und 90° C. wird der Tetrachlorkohlenstoff vom Chlorschwefel getrennt und das Destillat mit verdünnter Alkalilauge gewaschen. Eine erneute Destillation unter Wasser liefert ein Produkt von großer Reinheit.

Urbain teilt in der Beschreibung seiner Erfindung, betreffend die Verbesserungen in der Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff, auch einen hierzu geeigneten Apparat mit.

Das Verfahren von Urbain, welches noch auf verschiedene Weise abgeändert werden kann[1]), gestattet den Tetrachlorkohlenstoff zu einem billigen Preise abzugeben[2]). —

Theoretisches über den Verlauf der Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Chlor. Kolbe hat bereits (1843) hervorgehoben, daß die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff bei

---

[1]) Insbesondere im Referate der Chem. Ztg. sind die verschiedenen Modifikationen, die Urbain empfohlen hat, ausführlich wiedergegeben. So z. B. wird der beim Prozesse erhaltene Chlorschwefel weiter verwendet, indem man ihm mehr Schwefelkohlenstoff und Metallpulver zusetzt u. s. w. Um chlorarme Gase zu verwerten, wie sie nach dem Deaconschen Verfahren oder nach elektrolytischen Prozessen erhalten werden, wird Chlorschwefel zuerst dargestellt, indem man das Gas über geschmolzenen Schwefel leitet.

[2]) Nach „Les corps gras industriels **1904**“ Konf. Ref. Farben-Zeitung **9**, 994 (Nr. 52 vom 24. September 1904), „stellt man in Frankreich nach dem Verfahren von Urbain den Tetrachlorkohlenstoff zum Preise von 90 Franks für 100 kg her, während deutsche Fabriken, welche bisher die einzigen Produzenten waren, für 100 kg 110 Franks notieren.“ Diesbezüglich vergl. noch Abschnitt IV, C.

gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht, und daß dieselbe nicht zu CCl_4, sondern zu $CSCl_2$ (Thiophosgen) führt. Bei Anwesenheit von Chlorüberträgern wie Jod, Antimonchlorid, Aluminiumchlorid und wohl mancher anderer Verbindungen, wie Eisen-, Molybdän-, Thalliumchlorid[1]), greift Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelkohlenstoff momentan an, so daß bei genügender Menge von Chlor letzterer schließlich nahezu vollständig in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt wird[2]).

Wird aber die Zufuhr von Chlor eingestellt, bevor dieser Punkt eingetreten ist, so finden sich in dem Reaktionsprodukt auch intermediäre Verbindungen. In größter Menge treten solche Zwischenprodukte bei Anwendung von Jod auf. Nicht ganz ausgeschlossen sind dieselben auch bei Anwendung von anderen Chlorüberträgern, doch treten sie da nur in sehr untergeordneter Menge auf.

Bei direkter Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff durch Chlor, findet der Prozeß in verschiedenen aufeinander folgenden Reaktionsstufen statt.

P. Klason[3]) hat in einer äußerst interessanten und ausführlichen Abhandlung versucht, die Reaktionsstufen bei der Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff, wie auch umgekehrt von Tetrachlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff, auf Grund eines ausgedehnten experimentellen Materiales, wiederzugeben. Als solche Reaktionsstufen sind, nach Klason, mit Sicherheit Trichlormethylschwefelchlorid (CCl_3SCl) und Thiophosgen ($CSCl_2$) anzusehen. Es ist aber auch sehr wahrscheinlich, daß Chlorthiocarbonyl-

[1]) Nach Conroy, Revue générale de sciences **13** (1902) 574, haben sich in den Jahren 1884—85 Lothar Meyer, Scheufelen und Page mit der Auffindung solcher Chlorüberträger befaßt und als brauchbar nur $FeCl_3$, $AlCl_3$, $TlCl_3$, $TlCl$, $MoCl_5$ und $SbCl_5$ befunden. — Vergl. auch B. Aronheim loc. cit.

[2]) Es wurde mit Recht in letzterer Zeit bereits von verschiedener Seite, und insbesondere von Conroy, „Die Katalyse und ihre technischen Anwendungen“ (loc. cit.) hervorgehoben, daß der Prozeß der Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes ähnlich wie der der Herstellung von Aldehyden, Essigsäure, Aceton etc., in die Reihe der katalytischen Prozesse der chemischen Technologie organischer Stoffe gehört.

[3]) Peter Klason, Ueber die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff und von Schwefel auf Kohlenchlorid. Ber. d. d. chem. Ges. **20** (1887), 2376. Uebersetzung einer im Jahre 1885 in schwedischer Sprache erschienenen Abhandlung: Oefver Chlors inverkan på Kolsvafla och oefver Thiophosgen. Acta univ. Lundensis, tom 21. — Vergl. auch die Versuchsergebnisse von Rathke (Ann. Chem. Pharm. **1870**, 195), die von Klason kurz wiedergegeben werden.

schwefelchlorid ($CClS.SCl$) ein solches Produkt ist. Sowohl diese Verbindung, wie auch Thiophosgen werden von Chlor viel leichter angegriffen, als Schwefelkohlenstoff und Trichlormethylschwefelchlorid und sind bei unvollständiger Chlorierung von Schwefelkohlenstoff nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Die Chlorierung des Schwefelkohlenstoffes geschieht wahrscheinlich in folgenden vier Stufen:

1. $\mathbf{CS_2 + Cl_2 = CClS.SCl}$
2. $\mathbf{CClS.SCl + Cl = CSCl_2 + SCl}$
3. $\mathbf{CSCl_2 + Cl_2 = CCl_3.SCl}$
4. $\mathbf{CCl_3.SCl + Cl = CCl_4 + SCl.}$

Bei der Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff durch Chlor tritt somit je zweimal Addition von Chlor ein unter Bildung von einem substituierten Schwefelchlorid und je zweimal Substitution von SCl gegen Cl [1]).

*

Behandelt man nach Müller und Dubois [2]) ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel bei Gegenwart von Metallen bezw. Metallchloriden (am besten Eisenpulver bezw. Eisenchlorid), so beobachtet man ein plötzliches Dunkelwerden der

[1]) Es würde zu weit führen, wollte man hier näher beschreiben die von Klason gemachten Versuche betreffend: Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid ($CCl_3.SCl$); Einwirkung von Chlor auf Trichlormethylschwefelchlorid ($2CCl_3.SCl + Cl_2 = 2CCl_4 + S_2Cl_2$); Einwirkung von Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid (vergl. Abschnitt Eigenschaften: Chem. Verhalten.); das Verhalten von Trichlormethylschwefelchlorid beim Erhitzen ($CCl_3SCl = CCl_4 + S$); Einwirkung von Silberstaub auf Trichlormethylschwefelchlorid ($CCl_3SCl + Ag_2 = CSCl_2 + 2AgCl$), Perchlormethyldisulfid ($CCl_3S_2CCl_3$), Perchlormethyltrisulfid ($CCl_3S_3CCl_3$); das Verhalten von Trichlormethylschwefelchlorid gegen Reduktionsmittel (Darstellung von Thiophosgen; das Verhalten von Thiophosgen zu Chlor; das Verhalten von Thiokarbonylchlorid beim Erhitzen: das Verhalten von Thiophosgen zu Schwefel): Chlorthiokarbonylschwefelchlorid ($CClS.SCl$) und das Verhalten dieses letzteren zu Chlor bezw. zu Schwefel, auf Grund welcher die oben und an anderer Stelle verzeichneten Reaktionsphasen des Prozesses $CS_2 + Cl_2$ und $CCl_4 + S$ aufgestellt wurden. Es sei diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen.

[2]) Müller und Dubois, Rheinau bei Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff; D.R.P. Nr. 72999 vom 28. Januar 1892 ab; Erteilung veröffentlicht im Reichsanzeiger vom 29. November 1893 (Kl. 12). Uebertragen Juni 1900 an die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.

Masse, die Reaktion wird ziemlich heftig und als Endprodukt erhält man Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel:

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S.$$

Ein Ueberschuß von Chlorschwefel macht die Reaktion weniger heftig und erhöht die Ausbeute.

Das Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt[1]): Schwefelkohlenstoff (76 kg), Chlorschwefel (405 kg) und Eisenpulver (500 g) werden in einem verbleiten eisernen, mit seitlichem Mannloch, Rückflußkühler und Dampfschlange versehenen Kessel auf etwa 60° erwärmt. Es tritt die oben angeführte Reaktion ein; zur vollständigen Umwandlung wird zum Schluß noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Schwefel in großen Kristallen fast vollständig aus und kann in Chlorschwefel bezw. Schwefelkohlenstoff übergeführt werden, um von neuem in den Kreislauf der Reaktion einzutreten.

Die vom Schwefel abgelassene Flüssigkeit wird behufs Trennung des Tetrachlorkohlenstoffes von überschüssigem Chlorschwefel der fraktionierten Destillation unterworfen. Um den so erhaltenen rohen Tetrachlorkohlenstoff von den mitgerissenen letzten Spuren von Chlorschwefel zu befreien, wird er unter Zugabe von Wasser und Alkalilauge oder verdünnter Kalkmilch destilliert oder eventuell der Reinigung nach dem Schmitz-Dumontschen Verfahren (s. u.) unterzogen, dann getrocknet und rektifiziert.

An Stelle des Chlorschwefels können auch höher chlorierte Verbindungen des Schwefels verwendet werden.

Das Verfahren hat wegen seiner guten Ausbeute große praktische Bedeutung erlangt[2]) und kommt das von Urbain angegebene, der

---

[1]) Ref. Fischers Jahresb. Chem. Technol. **1893**, 476.

[2]) Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, die in dem Besitze des Patentes von Müller und Dubois gelangt ist, stellt — nach O. N. Witts Katalog der Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie, Berlin 1900, S. 99 — seit der Uebernahme der Chemikalienfabrik Mainthal (1897) organische Chlorverbindungen dar. In letzterer Zeit wird von diesen Produkten insbesondere der Tetrachlorkohlenstoff in großen Mengen hergestellt. — Herr Direktor Plieninger der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron teilte mir in Ergänzung des eben Erwähnten noch freundlichst mit: „In Deutschland wurde Tetrachlorkohlenstoff von der Chemikalienfabrik Mainthal, Griesheim, seit 1896 mit unserer Gesellschaft vereinigt, und der Firma Karl und Dubois, nachher Müller und Dubois bezw. Dubois und Kaufmann seit 1889 hergestellt."

Systematik halber bereits oben beschriebene Verfahren, in vieler Beziehung diesem, viel früher bekannt gewesenen, sehr nahe. —

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelkohlenstoff, im zugeschmolzenen Rohre bei etwa 200°, entsteht nach B. Carius[1]), wie dessen gemeinschaftlich mit E. Fries ausgeführten Versuche ergeben haben, entsprechend der Gleichung:

$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3,$$

Thiophosgen und Phosphorsulfochlorid; nach B. Rathke[2]) sind diese Angaben von Carius unrichtig, da nach seinen Versuchen Tetrachlorkohlenstoff und Phosphorsulfochlorid entstehen:

$$CS_2 + 2PCl_5 = \mathbf{CCl_4} + 2PSCl_3.$$

F. J. Machalske[3]) stellt Siliciumtetrachlorid durch Erhitzen von 1 Teil Siliciumdioxyd und 4 Teile Natriumchlorid auf elektrischem Wege her, und benutzt dieses Chlorid als eines der Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes.

Wendet man als kohlenstoffhaltige Substanz Schwefelkohlenstoff an, so findet beim Erhitzen folgender Vorgang statt:

$$CS_2 + SiCl_4 = \mathbf{CCl_4} + SiS_2$$

und man erhält neben Siliciumsulfid, welches nachträglich durch Reduktion (Erhitzen mit Kohle) in Silicium übergeführt werden soll, Tetrachlorkohlenstoff[4]).

Wird ein Gemisch von 1 Teil Koks, 4 Teilen Natriumchlorid und 2 Teilen Quarzsand erhitzt, so gelangt man nach einem anderen Verfahren von Machalske[5]) ebenfalls zum Tetrachlorkohlenstoff[6]):

$$4NaCl + 2SiO_2 + C = \mathbf{CCl_4} + Na_4SiO_4 + Si.$$

---

[1]) L. Carius, Ueber die äquivalente Ersetzung von Sauerstoff durch Schwefel. Ann. Chem. Pharm. **112** (1859), 190.

[2]) B. Rathke, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 57; Jahresb. Chem. **1870**, 293.

[3]) F. J. Machalske, Brooklyn, Darstellung von Siliciumchloriden, Salzsäure und Alkalihydroxyden. Amer. Patent Nr. 745966 vom 1. Dezember 1903; Ref. Chem. Ztg. **27** (1903), 1258.

[4]) F. J. Machalske, Brooklyn, Darstellung von Kohlenstoffchloriden und Silicium. Amer. Patent Nr. 745637 vom 1. Dezember 1903. Ref. Chem. Ztg. **27** (1903), 1258.

[5]) F. J. Machalske, Chicago, Darstellung von Kohlenstoffchloriden. Amer. Patent Nr. 737123 vom 25. August 1903. Ref. Chem. Ztg. **27** (1903), 901.

[6]) Dieses Verfahren bietet wegen der Anwendung von Koks an Stelle von Schwefelkohlenstoff besonderes Interesse. Vergl. das weiter unten beschriebene Verfahren von Combes.

Um gleichzeitig Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel zu erzeugen, fügt man dem Gemische aus Koks, Natriumchlorid und Kieselsäure noch Schwefel hinzu[1]).

*

Bei den bisher in diesem Kapitel (B) besprochenen Verfahren wurde — mit Ausnahme des zuletzt angeführten Verfahrens von Machalske — stets Schwefelkohlenstoff als das den „Kohlenstoff" liefernde Material und Chlor mit einem Chlorüberträger oder ein chlorierendes Agens, wie Chlorschwefel u. s. w. verwendet. Es zeigte sich nun, daß bei Anwendung von Chlorschwefel als chlorierendes Agens an Stelle des Schwefelkohlenstoffes auch Kohle verwendet werden kann.

So werden nach einem Verfahren von Combes[2]) (Société de la Volta) Chlorschwefel und Kohle zur Dunkelrotglut erhitzt und hierbei Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff erhalten, welch letzterer in bekannter Weise in Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel übergeführt wird. Der erhaltene Chlorschwefel wird dann von neuem mit Kohle bei Rotglut behandelt, so daß ein Kreislaufprozeß stattfindet.

Nach diesem Verfahren ist man somit vom Schwefelkohlenstoff als Rohmaterial ganz unabhängig, und man gelangt nie zu einer übermäßig großen Menge eines Nebenproduktes, da ja hier der Chlorschwefel das chlorierende Ausgangsmaterial bildet.

Der Prozeß der Herstellung kann durch folgende Gleichungen versinnbildlicht werden:

$$2\,S_2Cl_2 + 3\,C^{3}) = CCl_4 + 2\,CS_2$$
$$\text{und } 2\,CS_2 + 6\,Cl_2 = 2\,CCl_4 + 2\,S_2Cl_2.$$

---

[1]) Vergl. auch F. J. Machalske, Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoffchloriden. Amer. Patent Nr. 742340 vom 27. Oktober 1903 und insbesondere Elektrochemische Zeitschr. **10** (1903/04), 265.

[2]) Ch. Combes, Paris, Verfahren und Apparat zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff. Engl. Patent Nr. 25688 vom 16. Dezember 1901. Ref. Chem. Ztg. **27** (1903), 393; Franz. Patent Nr. 312046 vom 22. Juni 1901 (Société de la Volta), Ref. in Haller, Les industries chimiques et pharmaceutiques, Paris 1903; Schwed. Patent Nr. 16096 vom 17. Dezember 1901; Span. Patent Nr. 28991 vom 25. Januar 1902; vergl. auch das Belg. Patent Nr. 184226 vom 10. Mai 1905. Dem Verfahren von Combes wurde laut mir freundlichst zugekommenen brieflichen Privatmitteilung (vom 1. Juli 1905) vom Herrn Direktor Th. Plieninger in Frankfurt a. M., infolge eingelegter Beschwerde seitens der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, in Frankfurt a. M., der Patentschutz im Deutschen Reiche versagt.

[3]) Aus der „Kohle" wurde nur der „Kohlenstoff" in Betracht gezogen.

Das Verfahren kann durch Erhitzen von Kohlenklein, Holzkohle, Koks oder dergl. mit Chlorschwefel in einer senkrecht stehenden Retorte aus feuerfestem Material, das durch Chlor nicht angegriffen wird, ausgeführt werden.

Die Dämpfe des Tetrachlorkohlenstoffes und Schwefelkohlenstoffes, die auf diese Weise entstehen, werden nebst etwas Chlorschwefel kondensiert und das Destillat darauf fraktioniert. Der sich bildende Schwefelkohlenstoff kann auf bekannte Weise ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff umgewandelt und der hierbei entstehende Chlorschwefel für die Durchführung des ursprünglichen Verfahrens verwertet werden.

Nach einer Modifikation dieses Verfahrens wird eine mit Kohle beschickte senkrecht stehende Retorte seitlich unten derart erhitzt, daß die Temperatur von unten nach oben hin abnimmt. Man bringt in die Retorte den Chlorschwefel und leitet dann vom Boden her einen Chlorstrom ein. Die hierbei entstehenden Dämpfe gehen durch ein Rohr, das sich in einem Abzugskanal befindet, nach einem Dephlegmator. Der Chlorschwefel kondensiert sich darin und fließt durch ein anderes Rohr zurück auf den Boden der Retorte, während die Tetrachlorkohlenstoffdämpfe durch ein von der Spitze des Dephlegmators abzweigendes Rohr nach einem Kühler gehen. Auf diese Weise wird eine größere Ausbeute an Tetrachlorkohlenstoff erzielt, da das erhaltene Destillat nur eine sehr kleine Menge von Schwefelkohlenstoff enthält. Die Temperatur des Dephlegmators ist durch Schieberklappen regulierbar.

Anstatt gasförmiges Chlor zu verwenden, kann man Schwefelchloride benutzen, die reicher an Chlor sind als der Chlorschwefel (S_2Cl_2) selbst. Ferner kann die kleine Menge von Chlorschwefel erhalten werden, die für die Unterhaltung der Reaktion notwendig ist, indem man den Apparat bei Beginn mit einer genügenden Menge von Schwefel versieht. — Das Erhitzen geschieht auf elektrischem Wege [1]).

---

[1]) Haller hat dieses Verfahren in seinem äußerst ausführlichen Bericht über die Weltausstellung in Paris 1900 (op. cit. 1903 I. S. 397) beschrieben und hieran folgendes bemerkt: „Si le procédé en question donne des bons résultats, industriellement parlant, le prix de revient du produit ne sera certainement pas plus élevé que celui du CS_2, car les mêmes quantités de soufre pourront servir à peu près indéfiniment et le chlore provenant de l'électrolyse des chlorures alcalins devant baisser de prix au fur et à mesure que la production s'étendra par ce procédé." — Zu dieser Bemerkung Hallers dürfte wohl zweckmäßig sein anzuschließen, daß nach einer Mitteilung von Plieninger (Chem. Revue über

Endlich sei noch hier bezüglich der Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes auf das Verfahren von Côte und Pierron[1]) wie auch von Lalbin[2]) verwiesen.

* * *

Laut gefälliger brieflicher Privatmitteilung des Herrn Direktor Th. Plieninger, Chemische Fabrik Griesheim-Elektron Frankfurt a. M., werden in Deutschland zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes nur das direkte Chlorierungsverfahren mit gleichzeitiger Gewinnung von Chlorschwefel und das Verfahren von Müller und Dubois ausgeübt.

In Frankreich soll — wie auch von anderer Seite hervorgehoben wird — insbesondere das Verfahren von Urbain im Betrieb sein.

Das Verfahren von Combes und noch mehr diejenigen von Machalske sind nach Direktor Plieninger „mit derartig großen technischen Schwierigkeiten verknüpft, daß eine gewinnbringende technische Verwertung dieser Darstellungsmethoden ausgeschlossen erscheint".

C. Richardson und C. N. Forrest heben in einer „Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zur Trennung von Bitumen" betitelten Arbeit (Journ. Soc. Chem. Ind. **24** (1905), 310; vergl. auch Abschnitt IV. A.) die Vorzüge eines als nach dem Ackerschen Verfahren hergestellten Tetrachlorkohlenstoffes, gegenüber demjenigen nach dem gewöhnlichen Chlorierungsverfahren hervor. — In der mir zur Verfügung stehenden Literatur fand ich das „Ackersche Verfahren" nicht beschrieben[3]).

---

die Fett- und Harzindustrie **12** (1905), 52 (März 1905), der Preis des Tetrachlorkohlenstoffes nie auf den Preisstand des Schwefelkohlenstoffes oder Benzins herabgehen werde. — Wir kommen auf diese Frage bei anderer Gelegenheit zurück.

[1]) Côte und Pierron, Apparat zur kontinuierlichen Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff. Franz. Patent Nr. 327 322 vom 13. Dezember 1902; ausgegeben Dezember 1903.

[2]) E. L. Lalbin, Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff. Belg. Patent Nr. 172 601 vom 18. September 1903.

[3]) Herr Direktor Plieninger hat mir auf meine diesbezügliche Anfrage freundlichst mitgeteilt, daß die Bezeichnung Ackersches Verfahren sich nicht auf die Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff selbst bezieht, sondern auf die spezielle elektrolytische Gewinnung von Chlor. Das so gewonnene Chlor wird, nach der Veröffentlichung von Richardson und Forrest u. a. zu schließen, von der Acker-Gesellschaft auch auf Tetrachlorkohlenstoff verarbeitet.

C. Reinigung des rohen bezw. käuflichen Produktes.

An verschiedenen Stellen dieses Abschnittes wurden die Methoden der Reinigung des rohen Tetrachlorkohlenstoffes bereits kurz skizziert. Mit wenigen Ausnahmen wird die Behandlung des rohen bezw. käuflichen Tetrachlorkohlenstoffes mit Alkalilauge und fraktioniertes Destillieren des getrockneten Produktes als Reinigungsverfahren anempfohlen. Dasselbe beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Alkalilauge gegen Tetrachlorkohlenstoff einerseits. und gegen Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel u. s. w. andererseits. Tetrachlorkohlenstoff wird nämlich durch Alkalilauge auch in der Siedehitze nicht angegriffen, während Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel u. s. w. unter Bildung von mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Verbindungen zersetzt werden.

Zur Reinigung des aus Schwefelkohlenstoff dargestellten Tetrachlorkohlenstoffes wird meistens in den älteren Lehrbüchern die Vorschrift von Geuther[1]) wiedergegeben, nach welcher das Rohprodukt in Alkohol gelöst und der Lösung alkoholische Kalilauge zugemischt wird, bis die Flüssigkeit nicht mehr dunkelgelbrot wird; darauf wird erwärmt und das aus dem Schwefelkohlenstoff gebildete xanthogensaure Kali, sowie der überschüssige Alkohol durch Eingießen der Flüssigkeit in Wasser und Waschen des abgeschiedenen Tetrachlorkohlenstoffes mit Wasser entfernt, wonach letzterer fraktioniert wird.

Geuther hebt hervor, daß „der Tetrachlorkohlenstoff bekanntlich durch alkoholische Kalilauge fast kaum verändert wird", und bildet dies die Grundlage des von ihm empfohlenen Reinigungsverfahrens. An anderer Stelle wird jedoch gezeigt werden (vergl. Abschnitt II. B.), daß das Verhalten der alkoholischen Kalilauge gegen Tetrachlorkohlenstoff, besonders in der Wärme, kein indifferentes ist.

F. D. Brown[2]) hat den für seine Untersuchungen über die Volumänderung verschiedener Gemische von Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoff, -Benzol und -Toluol benötigten Tetrachlorkohlenstoff folgendermaßen gereinigt:

Zunächst wurde das käufliche Produkt mit Chlor im Sonnen-

[1]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. **107** (1858), 216.
[2]) F. D. Brown, Chem. soc. journ. **39** (1881), 202; Jahresb. Chem. **1881**, 38.

lichte, unter Hinzufügung von Antimonpentachlorid behandelt, dann erfolgte das Waschen mit Wasser. Das so erhaltene Produkt wurde nun im Wasserdampfstrome destilliert, mit verdünnter Sodalösung und danach mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Endlich wurde noch eine fraktionierte Destillation über konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen. [Der auf diese Weise gereinigte Tetrachlorkohlenstoff siedete zwischen 76,4 und 76,5° und besaß bei 20° ein spezifisches Gewicht von 1,59742 bezogen auf Wasser von 20°][1]).

Schmitz-Dumont[2]) fand, daß beim Arbeiten nach dem Reinigungsverfahren von Geuther beträchtliche Mengen von Alkohol verloren gehen und daß die Bindung des Schwefelkohlenstoffes als Xanthogenat sich nicht quantitativ vollzieht. Der abgeschiedene Tetrachlorkohlenstoff enthält noch Schwefelkohlenstoff, da derselbe mit ammoniakalischer Silberlösung und Anilin versetzt einen Niederschlag von Silbersulfid gibt.

Eine völlige Entfernung dieser Verunreinigung unter geringem Alkoholverbrauch wird nach Schmitz-Dumont auf folgende Weise erreicht:

Das anderthalbfache der zur Bindung von Schwefelkohlenstoff erforderlichen Menge an Kaliumhydroxyd in dem gleichen Gewicht Wasser gelöst, wird mit 100 ccm Alkohol zu 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff hinzugesetzt (bei großen Mengen Tetrachlorkohlenstoff kann man auch weniger Alkohol nehmen) und das auf 50 bis 60° erwärmte Gemisch ungefähr eine halbe Stunde gut durchgeschüttelt. Man schwenkt nun zur Entfernung des Xanthogenats mit Wasser um, trennt die wässerige Lösung vom Tetrachlorkohlenstoff und wiederholt diesen Prozeß noch ein zweites und ein drittes Mal mit ungefähr der Hälfte der ursprünglich verwendeten Menge an Kaliumhydroxyd. Nun wird zur gänzlichen Entfernung des Alkohols mit 500 ccm Wasser auf 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff so lange durchgeschüttelt, bis die Flüssigkeiten sich beim Stehen schnell und klar trennen. Der abgeschiedene Tetrachlorkohlenstoff wird durch Schütteln mit festem Kaliumhydroxyd oder besser noch mit etwas Natrium von eingeschlossenen Spuren Wasser befreit und über Paraffin destilliert. Durch Hinzufügung von Paraffin wird ein sicheres Zurückhalten des im Tetrachlorkohlenstoff vor-

[1]) Einer ähnlichen Reinigung wurde, wie Brown anführt, auch der benutzte Schwefelkohlenstoff unterzogen. Das Schütteln von Schwefelkohlenstoff mit Sodalösungen ist jedoch aus leicht begreiflichen Gründen unzweckmäßig.

[2]) W. Schmitz-Dumont, Chem. Ztg. **21** (1897), 511.

handenen Perchloräthans, das sonst in geringen Mengen mit den Dämpfen von Tetrachlorkohlenstoff überdestilliert, erzielt[1]). Das Destillat zeigte, wie Schmitz-Dumont anführt, bei den nach diesem Reinigungsverfahren ausgeführten Versuchen von Anfang an konstanten Siedepunkt und gab mit Anilin und alkoholischer Silbernitratlösung erst bei längerem Erwärmen einen nur grauweißen Niederschlag von Silber und Silberchlorid, jedoch kein Silbersulfid. (Der Siedepunkt bei 760 mm Barometerstand betrug 76,3°.)

„Dieses Reinigungsverfahren ist — nach gefälliger Privatmitteilung des Herrn Direktor Plieninger — zur Reinigung des technischen Tetrachlorkohlenstoffes gut brauchbar, und auch bei teilweiser Rückgewinnung der verwendeten Chemikalien nicht zu teuer. Es wird auf diesem Wege ein sehr reines und vollkommen schwefelfreies Produkt gewonnen."

Die Behandlung mit Kalilauge allein dürfte für die meisten Fälle bei der Reinigung des käuflichen Produktes genügen. Als Mittel zur Entfernung des Wassers können geglühte Pottasche oder Calciumhydroxyd, wie auch viele der bekannten wasserentziehenden Mittel, angewendet werden.

E. Serra[2]) hat in neuerer Zeit ein Verfahren zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes empfohlen, welches von den oben (unter B) angeführten nur wenig verschieden ist. Von Interesse ist dagegen die Art und Weise des Reinigungsverfahrens, welches sich an die oben angeführten nur teilweise anlehnt, und aus diesem Grunde gebe ich dasselbe hier wieder.

Bei gewöhnlicher Temperatur sättigt man Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von wenig Eisenpulver und Jod mit Chlor, und destilliert das Reaktionsprodukt bis 100 oder 105°. Alsdann fügt man zu dem Destillat durch ein Sicherheitsrohr allmählich Kalkmilch hinzu und schüttelt den Kolbeninhalt durch. Die Reaktion vollzieht sich dann mit solcher Energie, daß, ohne jede Erwärmung, fast der ganze Tetrachlorkohlenstoff farblos überdestilliert. Den Rest treibt man noch mit Wasserdampf über.

---

[1]) Richardson und Forrest (loc. cit.) bemerken, daß wenn bei der Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes nach dem gewöhnlichen Chlorierungsverfahren, bei der Umsetzung die Temperatur keine hohe war, „Schwefelkohlenstoff", dagegen wenn die Temperatur eine hohe war, „Perchloräthan" im Tetrachlorkohlenstoff sich vorfindet.

[2]) E. Serra, Gazz. chim. ital. **29** (1899) II, 353. Chem. Zentralbl. **1899**, II, 1098.

Das Destillat, mit Wasser dekantiert, mit Natronlauge gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet, stellt eine farblose angenehm riechende, nicht brennbare Flüssigkeit (vom Siedepunkt 75 bis 78 °) dar, die noch etwas Schwefelkohlenstoff und Chloroform (!) enthält. Von diesen wird es durch wiederholtes Erhitzen mit Jodmono- oder -trichlorid, bis eben das Jodchlorid völlig unverändert bleibt, befreit. Das nun erhaltene Produkt wird mit wenig Wasser und dann mit Natriumkarbonat durchgeschüttelt, vom niedergeschlagenen Schwefel abfiltriert und mit Wasserdampf bei Gegenwart geringer Mengen Kalkmilch destilliert. (Der auf diese Weise behandelte völlig schwefelfreie Tetrachlorkohlenstoff zeigte bei 765 mm einen Siedepunkt von 78,5 °.) Die Durchführung dieses Verfahrens ist umständlich[1]).

* * *

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. bringt zwei Sorten von Tetrachlorkohlenstoff in den Handel und zwar: „Chlorkohlenstoff technisch rein“ und „Chlorkohlenstoff schwefelfrei“. Die Reinheit derselben wird in erster Linie durch Siededifferenzbestimmung geprüft, und wurde als Norm, seitens dieser Firma, ein Siedeintervall von höchsten 1,0 ° festgelegt. Ferner darf nach dem Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffes kein wägbarer Rückstand hinterbleiben. Die Marke „technisch rein“ enthält noch sehr geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefelkohlenstoffverbindungen (über deren Konstitution Klason [s. o.] mitteilt). Die Marke „schwefelfrei“, die ein Präparat von hoher chemischer Reinheit bilden soll[2]), darf mit Alkohol, Silbernitrat und Anilin (vergl. Abschnitt III., Verfahren von Schmitz-Dumont) keine Schwarzfärbung geben.

Eine von Cl. Richardson und C. N. Forrest[3]) (Neuyork) untersuchte Handelsprobe Tetrachlorkohlenstoff, hatte bei 15 ° das spezifische Gewicht 1,593 und enthielt 1,73 % unter 76,5 ° siedende Teile, davon 1,5 % Schwefelkohlenstoff. Aus dem Rückstande des freiwillig verdunsteten Tetrachlorkohlenstoffes war Perchloräthan durch Sublimation zu erhalten. Der nach dem Ackerschen Verfahren am Niagarafalle hergestellte Tetrachlorkohlenstoff hatte bei 15 ° ein spezifisches Gewicht 1,604 und war wesentlich reiner. (Vergl. Abschnitt II. A.)

---

[1]) Was den Versand des Tetrachlorkohlenstoffes betrifft, sei erwähnt, daß derselbe je nach der Menge in Glasflaschen, Blechflaschen (und Holzkiste), umflochtenen Glasballons in Ueberkörben, und bei sehr großen Mengen in Eisenfässern erfolgt.

[2]) Das spezifische Gewicht des CCl_4 Marke „Schwefelfrei“ beträgt (bei 15 °) 1,60.

[3]) loc. cit.

II. Abschnitt.

Eigenschaften.

A. Physikalische Eigenschaften und Konstanten.

Der Tretrachlorkohlenstoff stellt eine spezifisch schwere farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, scharfem Geschmack und neutraler Reaktion dar, welche schwer entzündlich ist und in Dampfform nicht brennt. Dieselbe ist nicht explosiv, auch nicht in Gemischen mit Luft, und ihre Dämpfe unterhalten nicht die Verbrennung. Der Tetrachlorkohlenstoff ist leicht flüchtig, löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und besitzt ein großes Lösungsvermögen für verschiedene Stoffe. Seine physikalischen Eigenschaften wurden von verschiedenen Chemikern größtenteils gelegentlich des Studiums anderer Halogenderivate (Chloroform etc.) bezw. anderer Lösungsmittel (Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.) in Untersuchung gezogen, und wird ein großer Teil der Ergebnisse dieser Versuche in folgendem erörtert bezw., falls es sich um Konstanten oder andere numerische Daten handelt, tabellarisch gesichtet wiedergegeben.

Molekulargewicht[1]).

CCl_4 (Sauerstoff = 16) 153,80.

Spezifisches Gewicht.

Spez. Gew.	(Temp.)	
1,6298	(0°)	Pierre[2]) (1851)
1,562	(12°)	Kolbe[3]) (1845)
1,562	(12°)	Riche[4]) (1855)

[1]) Hier soll bemerkt werden, daß ich unterlasse die verschiedenen Daten betreffend die Bestimmung des Molekulargewichtes dieser Verbindung wiederzugeben. Auch der Beweis betreffend die Zusammensetzung dieser Verbindung kann wohl hier übergangen werden; dies umsomehr als in dieser Sammlung von W. Herz ein Vortrag betitelt „Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande", Bd. IV H. 10 (1899), erschienen ist und insbesondere auf S. 387, 389, 390, 406, 410 und 411 des Vortrages spezielle Daten über den Tetrachlorkohlenstoff mitgeteilt worden sind. Vergl. auch Berthelot, Compt. rend. **130** (1900), 713.

[2]) Pierre, Ann. chim. phys. [3] **33** (1851), 199.

[3]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **54** (1845), 145.

[4]) Riche, Ann. chim. phys. [3] **43** (1855), 283.

Spez. Gew.	(Temp.)	
1,5947	(20°)	Haagen[1]) (1867)
1,59742	(25°)	Linebarger[2]) (1896)
1,63195	**(0/4°)**	Thorpe[3]) (1880)
1,6084	(9,5/4°)	Schiff[4]) (1882)
1,5817	(21/4°)	Vespignani[5]) (1903)
1,4802	(75,6/4°)	Schiff (1882)
1,47999	(76,74/4°)	Thorpe (1880)
1,4658	(beim Siedep.!)	Ramsay[6]) (1878)
1,599	—	Regnault[7]) (1839)

Molekularvolumen.

Molekularvol.	(Temp.)	
103,68	(beim Siedep.)	Thorpe (1880)
103,66	„ „	Schiff[8]) (1883)
103,98	„ „	Pierre (1851)
103,77	„ „	Ikeda[9]) (1891)
105,0	—	Ramsay (1878)
102,2 (ber. nach Kopp)	—	Ramsay (1878)

Dampfdichte.

5,245	(nach Gay-Lussacs Methode)	Regnault (1839)
5,415	(nach Dumas Methode)	Regnault (1839)
5,302	(berechnet)	Regnault (1839)
5,24	(berechnet 5,29)	Kolbe (1845)
5,30		Eve[10]) (1904)

Siedepunkt.

Siedep. Grad	(Druck)	
76,3	(760 mm)	Main[11]) (1877)
76,4	„	Vespignani (1903)

[1]) Haagen, Pogg. Ann. **131** (1867), 117; Jahresb. Chem. **1867**, 100.

[2]) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18** (1896), 441.

[3]) T. E. Thorpe, Chem. soc. journ. **37** (1880), 141 u. 327; Jahresb. Chem. **1880**, 19.

[4]) R. Schiff, Ber. d. chem. Ges. **15** (1882), 2965; Jahresb. Chem. **1882**, 67.

[5]) G. B. Vespignani, Gazz. chim. ital. **33** (1903), 73; Chem. Zentralbl. **1903** I, 1109.

[6]) W. Ramsay, Chem. soc. journ. **35** (1879), 463; Jahresb. Chem. **1879**, 43.

[7]) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **71** (1839), 353.

[8]) R. Schiff, Ann. Chem. **220** (1883), 71 u. 278; Jahresb. Chem. **1883**, 63.

[9]) K. Ikeda, Japan. Journ. of the College of Science **3** (1891), 241; Jahresb. Chem. **1891**, 96.

[10]) A. S. Eve, Phil. Mag. **8** (1904), 610; Chem. Zentralbl. **1904** II, 1536.

[11]) P. T. Main, Chem. News **35** (1877), 59; Jahresb. Chem. **1877**, 55. Main hat zunächst einen ungereinigten Tetrachlorkohlenstoff untersucht und fand bei

Siedep. Grad	(Druck)	
76,50	(**760** mm)	Regnault (1863)
76,74	„	Thorpe (1880)
76,75	„	Joung[1]) (1891)
76,7	(754 mm)	Linebarger (1896)
75,65	(753,7 mm)	Schiff (1882)
77,0	nicht angegeben	Mascart[2]) (1878)
77,0	„	Kolbe (1845)
77,0	„	Riche (1855)
77,0	„	Hofmann (1860)
78,0	„	Regnault (1839)

Erstarrungspunkt.

Tetrachlorkohlenstoff erstarrt bei gewöhnlichem Drucke nach Regnault, bei einer Temperatur unter $-24{,}7^{\circ}$ C. (nach anderen Angaben bei -30° C.) zu einer kristallinischen Masse.

E. H. Amagat[3]) ist es gelungen, den Tetrachlorkohlenstoff durch hohen Druck in den festen Zustand zu überführen und zwar unter Anwendung eines zylinderförmigen Kompressionsapparates aus Bronze, welcher einen elektromagnetischen Bolzen trug, der an einer eisernen Platte befestigt war, die zur Komprimierung diente. Beim Schließen des Stromes fuhr der Bolzen mit der Kappe nieder auf die Flüssigkeit und zwar konnte auf die Art der Druck bis auf ungefähr 1500 Atm. gesteigert werden, bei welchem der Tetrachlorkohlenstoff unter jeder Bedingung in eine feste Substanz verwandelt wurde.

Um die Erstarrung des Tetrachlorkohlenstoffes zu erwirken, war

	bei	$-19{,}5^{\circ}$	C.	ein Druck	von	210	Atm.
	„	0°	C.	„	„	620	„
	„	$+10^{\circ}$	C.	„	„	900	„
und endlich	„	$+19{,}5^{\circ}$	C.	„	„	1160	„ notwendig.

760 mm den Siedepunkt $76{,}3^{\circ}$. Durch Destillation dieses Produktes, erhielt er ein Produkt, dessen erstes Destillat bei $76{,}25^{\circ}$ und letztes Destillat bei 76.50° siedete. Nach Befreiung von Spuren von Wasser durch Destillieren über Natrium zeigte das Destillat: am Anfang $76{,}50^{\circ}$ gegen Ende der Destillation $76{,}6^{\circ}$ Siedepunkt.

[1]) S. Joung, Jahresb. Chem. **1891**, 138.

[2]) Mascart, Compt. rend. **86** (1878), 1182.

[3]) E. H. Amagat, Compt. rend. **105** (1887), 65; Jahresb. Chem. **1887**, 150. — Auf „Die Bestimmung der Temperatur durch das Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffes mittels des Wärmeintegrators“ nach Müller-Erzbach (Vortrag gehalten auf der 66. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wien, September 1894; Ref. Chem. Ztg. **18** (1894), 1517) sei hier verwiesen.

Kritischer Druck und kritische Temperatur.

Krit. Druck	Krit. Temp.[1])	
58,1 Atm.	277,9° C.	Hannay u. Hogarth[2]) (1880)
57,6 „	282,5° „	Hannay[3]) (1882)
75,6 „	282,0° „	Dewar[4]) (1885)
44,9 „	283,1° „	Joung[5]) (1892)
39,5 „	259,5° „	Vespignani (1903)
nicht bestimmt	292,0° „	Avenarius[6]) (1873)
„ „	285,3° „	Pawlewski[7]) (1883)
„ „	284,9° „	Schmidt[8]) (1891)

Kritisches Volumen.

Berechnet nach Cailletet u. Mathias: 1,7996 Joung[9]) (1892).

Kritische Dichte.

0,5558 Mathias[10]) (1892).

Dampftension.

a) Nach Regnault (1860)[11]).

Temperatur	Millimeter	Temperatur	Millimeter
0°	30,55	20°	85,49
+ 5	40,09	25	107,94
10	52,08	30	135,12
15	67,09	35	167,73

[1]) Theoretisches vergl. J. B. Hannay, Lond. Roy. Soc. Proc. **30** (1880), 470; Jahresb. Chem. **1880**, 43.

[2]) J. B. Hannay und J. Hogarth, Lond. Roy. Soc. Proc. **30** (1880), 178; Chem. News **41**, 103; Jahresb. Chem. **1880**, 41.

[3]) Hannay, Lond. Roy. Soc. Proc. **32** (1882), 294.

[4]) J. Dewar, Chem. News **51** (1885), 27; Jahresber. Chem. **1885**, 60.

[5]) S. Joung, Phil. Mag. [5] **33** (1892), 153; Jahresb. Chem. **1892**, 39.

[6]) Avenarius, Bull. de Moscou **47** (1873), 117; Pogg. Ann. **151** (1874), 303.

[7]) Br. Pawlewski, Ber. d. chem. Ges. **16** (1883), 2633; Jahresb. Chem. **1883**, 134.

[8]) G. C. Schmidt, Ann. Chem. **266** (1891), 266.

[9]) S. Joung, Phil. Mag. [5] **34** (1892), 503; Jahresb. Chem. **1892**, 39.

[10]) E. Mathias, Journ. de Phys. (III) **1** (1892), 53; Ref. Ann. d. Physik, Beibl. **16** (1892), 409; Jahresb. Chem. **1892**, 40.

[11]) V. Regnault, Sur les forces élastiques des vapeurs. Compt. rend. **50** (1860), 1063—75. Regnault berechnet dies auf Grund einer besonderen Formel.

Temperatur	Millimeter	Temperatur	Millimeter
40°	206,51	120°	2415,23
45	252,31	125	2702,54
50	305,39	130	3013,49
55	367,68	135	3349,28
60	439,66	140	3711,23
65	522,26	145	4100,81
70	616,48	150	4519,73
75	723,29	155	4969,97
80	843,70	160	5453,88
85	978,71	165	5974,28
90	1129,04	170	6534,58
95	1296,45	175	7138,90
100	1481,19	180	7792,33
105	1684,45	185	8501,02
110	1907,21	190	9272,67
115	2150,47	195	10116,74

b) Nach Regnault (1862) [1]).

Temperatur	Millimeter	Temperatur	Millimeter
— 20°	9,80	90°	1122,26
— 10	18,47	100	1467,09
0	32,95	110	1887,44
10	55,97	120	2393,67
20	90,99	130	2996,88
30	142,27	140	3709,04
40	214,81	150	4543,13
50	314,38	160	5513,14
60	447,43	170	6634,37
70	621,15	180	7923,55
80	843,29	190	9299,02

c) Nach Joung (1891) [2]).

Temperatur	Millimeter	
	beobachtet	berechnet
— 20°	9,92	10,29
— 10	18,81	18,89

[1]) V. Regnault, Mém. de l'Acad. **26** (1862), 339.
[2]) Joung, Chem. soc. journ. **59** (1891), 911; Jahresb. Chem. **1891**, 148.

Temperatur	Millimeter	
	beobachtet	berechnet
0	33,08	33,08
10	55,65	55,51
20	89,55	89,61
30	139,6	139,64
40	210,9	210,71
50	309,0	308,09
60	439,0	440,67
70	613,8	613,8
80	nicht bestimmt	836,35
90	1112,0	1117,0
100	1457,0	1464,8
110	1880,0	1889,4
120	2391,0	2400,8
130	3002,0	3009,1
140	3725,0	3725,1
150	4555,0	4559,6
160	5539,0	5524,6
170	6641,0	6631,9
180	7899,0	7894,8
190	9311,0	9326,7
200	10936,0	10943,0
210	12759,0	12759,0
220	14795.0	14793,0
230	17056,0	17066,0
240	19633,0	19596,0
250	22414,0	22409,0
260	25528,0	25532,0
270	28991,0	28992,0
280	32825,0	32825,0

Anschließend hieran seien noch folgende in neuerer Zeit von Linebarger[1]) erhaltenen Daten, die sich auf Gemische von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff beziehen, mitgeteilt.

[1]) C. E. Linebarger, Amer. Chem. Soc. Journ. **17** (1895), 615 und 690; Jahresb. Chem. **1895**, 126.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 34,8° C. [1]).

Mol. Benzol		Tension des C_6H_6 in Millimeter Hg	Tension des CCl_4 in Millimeter Hg
in der Flüssigkeit	im Dampf		
100,00	100,00	145,4	—
92,79	90,34	135,4	14,5
81,32	79,46	125,5	32,5
72,00	64,29	105,0	60,0
49,81	44,97	75,6	91,3
36,12	34,73	54,5	103,1
22,11	16,99	31,8	117,6
—	—	—	169,4

Ausdehnung des Tetrachlorkohlenstoffes durch Wärme.

Nach Hirn [2]).

t	Vol.
0°	**1,00000000**
30	1,03488964
70	1,08908998
110	1,15310293
150	1,23296357

Hieraus berechnet sich

$$V = 1 + 0{,}0010671883\ t + 0{,}0000035651378\ t^2 - 0{,}000000014949281\ t^3 + 0{,}000000000085182318\ t^4.$$

Nach Thorpe [3]).

t	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	2894,6	2894,1
7,00	2917,9	2918,0
14,14	2942,6	2942,9

[1]) Auf eine ältere diesbezügliche Arbeit von Isambert, Compt. rend. **98** (1884), 1327; Jahresb. Chem. **1884**, 95, sei nur verwiesen.

[2]) Hirn, Ann. chim. phys. [4] **10** (1867), 32 u. 90; Jahresb. Chem. **1867** 51.

[3]) Thorpe, Chem. soc. journ. **37** (1880), 199; Jahresb. f. Chem. **1880**, 19; Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, F. Enke 1893, Bd. II, Tl. I, S. 377/78.

t	Vol. beob.	Vol. ber.
22,15°	2971,0	2971,1
28,26	2992,9	2993,1
36,19	3022,5	3022,2
41,92	3043,8	3043,7
48,99	3070,9	3070,8
55,90	3097,7	3098,0
62,78	3125,9	3125,9
69,76	3155,3	3155,0
76,21	3182,4	3182,8

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel:

$$V = 2894{,}08 + 3{,}414139\ t + 0{,}00215448\ t^2 + 0{,}000036147\ t^3.$$

t	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	2989,3	2989,0
6,99	3013,6	3013,8
14,13	3039,2	3039,4
22,15	3068,4	3068,6
28,26	3091,1	3091,3
36,19	3121,6	3121,2
41,91	3143,7	3143,3
48,99	3171,5	3171,3
55,94	3199,0	3199,6
62,77	3228,4	3228,2
69,76	3258,6	3258,4
76,21	3286,7	3287,2

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel:

$$V = 2988{,}95 + 3{,}540382\ t + 0{,}00160923\ t^2 + 0{,}000043045\ t^3.$$

Aus beiden Formeln berechnet sich:

$$V = 1 + 0{,}00120719\ t + 0{,}00000067109\ t^2 + 0{,}000000013478\ t^3,$$

woraus sich folgende Tabelle aufstellen läßt:

t	Vol.	Differenz
0°	**1,00000**	—
5	1,00605	605
10	1,01215	610

t	Vol.	Differenz
15	1,01830	615
20	1,02452	622
25	1,03081	629
30	1,03718	637
35	1,04365	647
40	1,05022	657
45	1,05691	669
50	1,06372	681
55	1,07067	695
60	1,07776	709
65	1,08500	724
70	1,09241	741
75	1,10000	759
80	1,10777	777
76,74	**1,10268**	—

Spezifische Wärme.

Nach Hirn[1]).

Temperatur	Spezifische Wärme	Temperatur	Spezifische Wärme
30°	0,207202	**100°**[2])	0,2195151
40	0,2095997	110	0,220726
50	0,2115333	**120**[2])	0,221828
60	0,2133591	130	0,2236305
70	0,2149066	**140**[2])	0,2260645
80[2])	0,2162598	150	0,2291237
90	0,2177109	160	0,2327877

Hiernach drückt sich die von der Gewichtseinheit für eine Temperaturerhöhung von 0° auf 4° erforderte Wärmemenge q durch folgende Gleichung aus:

$$q = 0{,}1902982\ t + 0{,}00032882528\ t^2 - 0{,}0000019397407\ t^3 + 0{,}00000000526744\ t^4.$$

Nach Sutherland[3]) sind jedoch die von Hirn angegebenen Werte zu niedrig ausgefallen.

[1]) Hirn, Ann. chim. phys. [4] **10** (1867), 63 u. 91; Jahresb. Chem. **1867**, 55.

[2]) Siehe weiter unten die Daten von Sutherland.

[3]) W. Sutherland, Phil. mag. [5] **26** (1888), 298; Jahresb. Chem. **1888**, 314; vergl. die von Sutherland dort gemachten Bemerkungen, wie auch Velten, Jahresb. Chem. **1884**, 171. Siehe ferner Regnault, Mém. de l'Acad. **26** (1862), 262.

Nach seinen Beobachtungen beträgt die spezifische Wärme des Tetrachlorkohlenstoffes:

Temperatur	Spezifische Wärme
80°	0,219
100	0,228
120	0,233
140	0,243

J. W. Capstick[1]) hat das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Tetrachlorkohlenstoffdampfes und anderer nicht elementarer Gase bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen, nach der Kundtschen Methode, unter Anwendung von Luft als Vergleichsgas, berechnet.

Er erhielt für CCl_4 $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}130$

und für $CHCl_3$ $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}154.$

Die entsprechenden Halogenderivate haben somit ungefähr gleiche Werte für $\frac{c_p}{c_v}$ (dasselbe gilt auch für Isomere).

Verdampfungswärme.

(Latente Verdampfungswärme für 1 kg Substanz, ausgedrückt in Kalorien, deren eine 1 kg Wasser von 0° auf 1° erwärmt; ferner sind auch Zahlen für die ganze Verdampfungswärme angegeben, welche der Substanz von 0° bis zur vollendeten Verdampfung zugeführt werden müssen)[2]).

Temperatur der Verdampfung	Latente Verdampfungswärme	
0°	52,00	Regnault[3]) (1862)
76,2	46,35	Wirtz[4]) (1890)
Temperatur der Verdampfung	**Ganze Verdampfungswärme**	
76,2°	61,96	Wirtz (1890)
100,0	64,90	Regnault (1862)
160,0	71,00	Regnault (1862)

[1]) J. W. Capstick, Ref. London Roy. Soc. Proc. **57** (1895), 322; Jahresb. Chem. **1895**, 24.

[2]) Nach H. Landolt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin. J. Springer 1894, Tab. 140, S. 347.

[3]) V. Regnault, Mèm. de l'Acad. **26** (1862), 761.

[4]) K. Wirtz, Wied. Ann. Phys. **40** (1890), 438.

Nach dem von Ramsay und Dorothy Marshall[1]) (1897) selbst ausgearbeiteten Verfahren wurde die Verdampfungswärme des Tetrachlorkohlenstoffes zu 46,4 Kal. bestimmt.

A. Winkelmann[2]) gibt folgende Formeln zur Berechnung der Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen (8 bis 163°) an:

$$\lambda = 51{,}90 + 0{,}17867\ t - 0{,}0009599\ t^2 + 0{,}000003733\ t^3$$
$$r = 51{,}90 - 0{,}01931\ t - 0{,}0010505\ t^2 + 0{,}000003733\ t^3$$

λ = ganze Verdampfungswärme, durch welche die Flüssigkeit von 0° in Dampf von t°, und r = latente Verdampfungswärme, durch welche die Flüssigkeit von t° in Dampf von t° verwandelt wird.

Nach Regnault ist:

$$\lambda = 52{,}00 + 0{,}14625\ t + 0{,}000172\ t^2.$$

Bildungs- und Verbrennungswärme.

Die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffes ist von Thomsen[3]) durch Verbrennen des mit Wasserstoff gemischten Dampfes im Sauerstoff bestimmt worden. Der Kohlenstoff geht in Kohlendioxyd, das Chlor in Chlorwasserstoff über, ein kleiner Teil bleibt unverbunden und wird besonders bestimmt.

Thomsen fand:

$$CCl_4 + 2O + 4H = CO_2 + 4HCl + 2276 \text{ Kal.}$$

Daraus folgt:

$$\mathbf{C + 4Cl = CCl_4 + 183 \text{ Kal. (für konst. Druck).}}$$

Dieser wasserstofffreie Körper beansprucht somit, um nach Thomsens Methode verbrannt zu werden, eine große Menge Wasserstoff, wodurch die entsprechende Korrektion am Resultat einen erheblichen Wert erlangt. Für konstantes Volumen ist der Wert 178 K.[4]).

[1]) Dorothy Marshall, Phil. Mag. **43** (1897), 27; Jahresb. Chem. **1897**, 28.

[2]) A. Winkelmann, Wied. Ann. Phys. **9** (1880), 208 u. 358.

[3]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, J. Ambr. Barth 1882, Bd. II. Chlorverbindungen der Metalloide S. 353, Verbrennung von Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff und Sauerstoff. Vergl. auch S. 393 desselben Bandes, wie auch G. Schlegel, Ann. Chem. **226** (1884), 133; Jahresb. Chem. **1884**, 153; C. Bötsch, Jahresb. Chem. **1881**, 1110; Thomsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15** (1882), 2996.

[4]) Nach W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2. Aufl. Leipzig, W. Engelmann 1893, Bd. II, 1. Teil. Thermochemische Daten S. 175 u. 387. — Vergl. auch H. Erdmann und P. Köthner, Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung. Berlin, Julius Springer 1905 (Bildungswärme S. 153). Aus diesem Werke sind auch die verschiedenen Konstanten anderer Lösungsmittel zu ententnehmen.

Berthelot und Matignon[1]) haben die Verbrennungswärme einiger chlorierten Benzol- und Fettderivate in der Bombe[2]) bestimmt. Bei früheren Bestimmungen in freiem Sauerstoff wurden immer verschiedene Mengen von Salzsäure und freiem Chlor gebildet, in der Bombe wird das gesamte Chlor vollständig in Chlorwasserstoff verwandelt, wenn man eine gemessene Menge einer Lösung von arseniger Säure in das Innere des Apparates bringt[3]). Eine Einwirkung des Sauerstoffes auf dieselbe findet nicht statt. Die gebildeten Mengen Salz- und Arsensäure werden durch Titration festgestellt. Die Verbrennung erfolgt vollständig, wenn man den Chlorverbindungen etwas Kampfer beifügt, dessen Verbrennungswärme in Abzug gebracht wird:

$$CCl_4 + 2H_2O + Aq = CO_2 + 4HCl\,Aq + 588 \text{ Kal.}$$

Die Verbrennungswärme für konstanten Druck beträgt 588 Kal. und für konstantes Volumen 593 Kal.

Die Bildungswärme ergibt sich hiernach:

$$C + 4Cl = CCl_4 + 542 \text{ Kal.}$$

und für den Gaszustand 470 Kal.

In einer späteren Arbeit von Berthelot[4]) werden dann folgende Werte angeführt:

CCl_4 (flüssig) Verbrennungswärme	242 Kal.	für konstanten
CCl_4 (dampfförmig) „	458 „	Druck.

Der Unterschied der von Thomsen und Berthelot mitgeteilten Werte ist ein sehr großer, und wir besitzen daher noch keine verläßlichen Zahlen[5]).

In einer vor sehr kurzer Zeit veröffentlichten Arbeit von Thomsen[6]), betitelt „Ueber den relativen Wert der zur Bestimmung der

---

[1]) Berthelot und Matignon, Compt. rend. **112** (1891), 1102; Jahresb. Chem. **1891**, 255.

[2]) Jahresb. Chem. **1880**, 90.

[3]) Im allgemeinen entwickelt die Substitution von einem Wasserstoffatom durch Chlor in der Fettreihe 30—32, beim Benzol 32—40 Kal.

[4]) Berthelot, Ann. Chim. [6] **28** (1893), 126.

[5]) H. Jahn sagt in seinem Werke „Die Grundsätze der Thermochemie" **1892** auf S. 23: die Bestimmung der Verbrennungswärme des Tetrachlorkohlenstoffes gehört zu den schwierigsten kalorimetrischen Versuchen.

[6]) Julius Thomsen, Zeitschr. physik. Chem. **51** (1905), 657. Hier sei gleichzeitig auf die jüngst (5. Juni 1905) erschienene Mitteilung von Berthelot, „Observations sur les méthodes employées en calorimétrie et spécialement sur la détermination de la chaleur de combustion des composés organiques [Compt. rend. **140** (1905), 1497], verwiesen. Vergl. auch die letzte Fußnote dieses Vortrages.

Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen benützten kalorimetrischen Methoden", werden die Methode der normalen Verbrennung und die Explosionsmethode diskutiert und gezeigt, daß nur erstere relativ genaue Zahlen liefert.

Wärmeleitungsvermögen.

H. F. Weber[1]) hat das Wärmeleitungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffes und anderer Flüssigkeiten untersucht.

Von den auf Tetrachlorkohlenstoff sich beziehenden numerischen Daten seien hier angeführt:

Der absolute Wert der Wärmeleitungsfähigkeit (K) (Gramm-zentimeterminute und 1° C.) . .	0,0151
Dichte (ρ) (bei 9°)	1,612
Spez. Wärme der Masseneinheit (c)	0,202
Spez. Wärme der Volumseinheit (ρ . c)	0,325

F. Guthrie[2]) hat mittels eines besonderen, Diathermometer genannten Apparates den Widerstand verschiedener Flüssigkeiten gegen den Durchgang der Wärme durch Leitung verglichen.

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers als Einheit betrachtet, beträgt die des Tetrachlorkohlenstoffes 12,92 (und des Chloroforms 12,10).

*

Es ist einleuchtend, daß mit dem bisher Angeführten die Aufzählung der physikalischen Eigenschaften und Konstanten noch nicht abgeschlossen ist. Wollte man hier auch die für spezielle Zwecke wichtigen Eigenschaften und Konstanten des Tetrachlorkohlenstoffes verzeichnen, so müßte man den begrenzten Rahmen dieser Monographie überschreiten; ein Wiedergeben derselben erscheint daher untunlich. Ich halte dagegen für zweckmäßig insbesondere noch auf folgende, auf den Tetrachlorkohlenstoff sich beziehende Arbeiten aufmerksam zu machen:

Steudel, Wied. Ann. Phys. **16** (1882), 368 (Geschwindigkeit, Weglänge und Dimensionen der Gasmoleküle).

D. Berthelot, Compt. rend. **130** (1900), 713 (Minimalvolumen beim absoluten Nullpunkt).

---

[1]) H. F. Weber, Berl. Akad. Ber. **1885**, 809; Jahresb. Chem. **1879**, 99.

[2]) F. Guthrie, London Roy. Soc. Proc. **17** (1869), 234; Phil. Mag. [4] **37** (1869), 468; Jahresb. Chem. **1869**, 143.

L. Graetz, Wied. Ann. Phys. [2] **34** (1888), 25 (Reibungskoeffizient).

Pribram und Handl, Wien. Ber. [2] **70** (1875), 243 (Spezifische Zähigkeit).

Gartenmeister, Zeitschr. f. physik. Chem. **6** (1890), 524 (Zähigkeit).

A. Colson, Compt. rend. **113** (1891), 741; Jahresb. Chem. **1891**, 171 (Ausflußgeschwindigkeit).

P. de Heen, Belg. Acad. Bull. [3] **4**, 528; Jahresb. Chem. **1882**, 266 (Ausdehnung bei verschiedenen Temperaturen).

Pierre, Ann. d. chim. [3] **33** (1851), 185 u. 199; Ann. Chem. Pharm. **80** (1851), 125 (Kubischer Ausdehnungskoeffizient).

Ch. Antoine, Compt. rend. **114** (1892), 1177; Jahresb. Chem. **1892**, 281 (Zustandsgleichung).

Ph. A. Guye und L. Friedrich, Arch. sc. phys. nat. **9** (1900), 505; Ref. Zeitschr. physik. Chem. **37** (1901), 380 (Van der Waalssche Gleichung).

W. Ramsay und J. Shields, Zeitschr. physik. Chem. **12** (1893), 433 (Beziehung betreffend die Oberflächenspannung).

R. Schiff, Ann. Chem. **223** (1884), 47; Jahresb. Chem. **1884**, 101 (Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt).

Th. W. Richards und W. N. Stull, Journ. Amer. Chem. Soc. **26** (1904), 399; Zeitschr. physik. Chem. **49** (1904), 1—14 (Kompressibilität).

C. J. Burton und W. Marshall, Lond. Roy. Soc. Proc. **50** (1891), 130; Jahresb. Chem. **1891**, 99 (Die bei der Kompression erzeugte Wärme).

S. Joung, Phil. Mag. [5] **34** (1892), 510 (Siedepunkt).

Colot, Compt. rend. **114** (1892), 653 (Siedepunkt).

D. Gernez, Compt. rend. **78** (1874), 1848; Jahresb. Chem. **1874**, 14 (Verdampfung oberhalb des Siedepunktes).

Naumann, Ber. d. d. chem. Ges. **10** (1877), 2099 (Dampfspannung).

P. de Mondésir, Compt. rend. **90** (1880), 360; Jahresb. Chem. **1880**, 51 (Dampfspannung).

P. de Heen, Belg. Acad. Bull. [3] **10** (1885), 251 u. 281; Jahresb. Chem. **1885**, 74 u. 110 (Dampfspannung).

F. M. Raoult, Compt. rend. **104** (1887), 1430; Jahresb. Chem. **1887**, 112 (Dampfspannung und molekulare Dampfdruckverminderung).

A. Jarolimek, Wiener Akad. Ber. 2. Abt. **86**, 989; **87**, 522; Jahresb. Chem. **1883**, 79 (Spannung und Temperatur des Dampfes).

Ch. Antoine, Compt. rend. **107** (1884), 778, 836 u. 1143; Jahresb. Chem. **1884**, 154 u. 179 (Dampfspannung und Volumen des gesättigten (Dampfes).

A. Winkelmann, Wied. Ann. Phys. [2] **9** (1880), 208 u. 358; Jahresb. Chem. **1880**, 49 (Druck, Temperatur und Dichte des gesättigten Dampfes).

Steiner, Ber. d. d. chem. Ges. **7** (1874), 507 (Spezifisches Gewicht und Dampfdichte).

Schall, Ber. d. d. chem. Ges. **16** (1883), 3011 (Dampfspannung und Verdampfungswärme).

M. Avenarius, Pogg. Ann. Phys. **151** (1874), 303 (Latente Wärme).

Margules, Sitzungsber. Wien. Akad. [2] **104** (1891), 1243; J. V. Zavidski, Zeitschr. physik. Chem. **35** (1900), 129; P. Duhem, Zeitschr. physik. Chem. **35**

(1900), 483 (Abhängigkeit der Zusammensetzung des Dampfes von der Zusammensetzung der Flüssigkeit). [Zavidski hat die Flüssigkeitspaare Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff-Aethylacetat, Tetrachlorkohlenstoff-Jodäthyl geprüft und die Formel von Duhem-Margules bestätigt].

C. M. Guldberg, Zeitschr. physik. Chem. **5** (1890), 374 (Beziehungen zwischen Siedetemperatur, kritische Temperatur, Dampfdruck und kritischer Druck).

G. Heilborn, Zeitschr. phys. Chem. **7** (1891), 601 (Kritische Konstanten).

G. Tammann, Wied. Ann. Phys. **66** (1898), 473 (Einfluß des Druckes bei konstanter Temperatur auf den Schmelzpunkt).

D. Gernez, Compt. rend. **89** (1879), 303; Jahresb. Chem. **1879**, 61 (Destillation unter dem Einflusse statischer Elektrizität).

L. Bleckrode, Ann. Phys. [2] **3** (1878), 161; Jahresb. Chem. **1878**, 148 (Elektrische Leitfähigkeit).

G. Just, Zeitschr. f. Elektrochemie **10** (1904), 202 (Elektrische Leitfähigkeit).

S. Tereschin, Wied. Ann. Phys. **36** (1889), 792 (Dielektrizitätskonstante [2,2]).

P. Drude, Zeitschr. physik. Chem. **23** (1897), 267; Chem. Zentralbl. **1897** II, 249 (Dielektrizitätskonstante [2,18 bei 17°]). [Vergleichsweise seien hier noch folgende Dielektrizitätskonstanten nach Drude angeführt: Wasser 81,7, Schwefelkohlenstoff 2,64, Chloroform 4,95 (alle bei 17°)].

Perkin, Journ. Chem. Soc. **45** (1884), 421 (Spezifische und molekulare elektromagnetische Drehung).

Henrichsen und Wleügel, Wied. Ann. Phys. **22** (1884), 121; **34** (1888), 180; **43** (1892), 38 (Molekularmagnetismus).

Haagen, Pogg. Ann. Phys. **131** (1867), 117 (Brechungsindex).

Mascart, Compt. rend. **86** (1878), 321 u. 1182 (Brechungsindex).

Gladstone und Dale, Journ. Chem. Soc. **56** (1891), 60 (Brechungsindex).

J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. **59** (1891), 259 u. 589; Jahresb. Chem. **1891**, 338 (Molekularrefraktion und Dispersion).

W. N. Hartley, Journ. Chem. Soc. **39** (1881), 153 (Absorptionsspektrum).

G. D. Liveing und J. Dewar, Chem. News **47** (1883), 121; Jahresb. Chem. **1883**, 246 (Absorptionsspektrum).

W. H. Julin, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam **1892**, I (Absorptionsspektrum).

F. F. Martens, Verh. phys. Ges. **4** (1902), 138 (Absorptionsspektrum).

Iklé, Inaug.-Dissert. Berlin 1903 (Absorptionsspektrum).

A. S. Eve, Phil. Mag. **8** (1904), 610; Chem. Zentralbl. **1904** II, 1536 (Vergleich der durch Röntgen- und Radiumstrahlen hervorgerufenen Ionisation)[1]).

---

[1]) Ferner sei insbesondere auf W. Ostwald op. cit., W. Vaubel, Theoretische Chemie 1903 (speziell Bd. I S. 195, 341 und **378**), A. Reychler, Physikal.-Chem. Theorieen 1903 (speziell S. 20, 55 und **133**). J. H. van't Hoff, diese „Sammlung" Bd. V, Heft 1 (1900) und E. Baur, daselbst Bd. VIII, Heft 12 (1903) verwiesen.

Pyrogene Reaktionen. Bereits Regnault[1]) fand, daß Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme unter Chlorabgabe sich zersetzt: „Es entstehen hierbei mehrere Chlorverbindungen des Kohlenstoffes, deren Zusammensetzung, je nach der Temperatur, bei der die Zersetzung stattfand, wechselt."

„Wenn die Röhre, durch welche man den Dampf der Verbindung C_2Cl_8(CCl_4) leitet, lebhaft rot glüht, so erhält man vorzugsweise C_1Cl_8(C_2Cl_4)."

Kolbe[2]) fand, daß Tetrachlorkohlenstoffdämpfe, durch ein glühendes Rohr geleitet, unter Abspaltung von Chlor und Perchloräthan bezw. Perchloräthylen zerfallen:

$$2\,CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$$
$$\text{und } 2\,CCl_4 = C_2Cl_4 + 2\,Cl_2.$$

H. Basset[3]) empfiehlt von dieser Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffes für die Darstellung des Perchloräthans Gebrauch zu machen. Das zuerst erhaltene Gemenge von Perchloräthylen und Perchloräthan wird durch Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht vollständig in Perchloräthan verwandelt.

Untersuchungen über die Wirkung der elektrischen Entladung auf Gase und Dämpfe hat C. Lüdeking[4]) ausgeführt. Die diesbezüglichen Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff ergaben, daß sich hierbei keine Kohlenfäden bilden. Der Prozeß der Zerlegung ist jedoch kein einfacher.

W. R. Hodgkinson und F. W. K. Lowndes[5]) haben den Tetrachlorkohlenstoffdampf der Einwirkung eines durch Elektrizität glühend gemachten Platindrahtes ausgesetzt. Es schied sich Kohlenstoff ab und Chlor wurde frei. Das freie Chlor wirkte auf die weniger heißen Stellen des Drahtes ein und bildete die entsprechende Platinverbindung, welche sich verflüchtigte. In Berührung mit den heißesten Stellen des Drahtes wurde sie wieder unter Metallabscheidung zerlegt.

Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen

---

[1]) Regnault führt loc. cit. auch die Verbindungen, die er bei noch höherer Temperatur erhielt an.

[2]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **54** (1845), 147.

[3]) H. Basset, Chem. News **20** (1869), 175.

[4]) C. Lüdeking, Phil. Mag. [5] **33** (1892), 521.

[5]) W. R. Hodgkinson und F. W. K. Lowndes, Chem. News **58** (1888) 187 u. 223; Jahresb. Chem. **1888**, 660.

Stromes hat W. Löb[1]) im Jahre 1901 zu studieren begonnen und zunächst die pyrogenetischen Zersetzungsprodukte des Chloroforms und des Tetrachlorkohlenstoffes beschrieben. Der elektrische Strom diente zur Erhitzung einer Metallspirale durch die er geleitet wurde. Der Draht befand sich in einem Kolben, in dem die Dämpfe, deren Zersetzung in der Hitze untersucht werden sollte, durch Kochen entwickelt wurden. Die erreichten Temperaturen betrugen etwa 1000°. Bei der Durchführung der Versuche unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff zersetzte sich derselbe unter Abspaltung von Chlor. Beim Durchleiten von Luft entstand Phosgen:

$$CCl_4 + O = Cl_2 + COCl_2.$$

Bei Gegenwart von Anilin entstand bei der pyrogenen Zersetzung, ähnlich wie dies auch bei der des Chloroforms der Fall war, Triphenylguanidin $C_6H_5 . N : C(HNC_6H_5)_2$ und ein harziger basischer Körper.

B. Chemisches Verhalten.

Gelegentlich des Studiums des Verhaltens der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe gegen verschiedene Agenzien findet man des öfteren auch spezielle Angaben über das Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes. Im Verhältnis zu denen, die über das Verhalten des Chloroforms gemacht wurden, können die den Tetrachlorkohlenstoff betreffenden Angaben als lückenhaft bezeichnet werden. Ich habe mich bemüht, das diesbezügliche in den Abhandlungen verschiedenster Richtung zerstreute Material zu sichten und, soweit als möglich, systematisch angeordnet wiederzugeben. Es wäre wohl ein leichtes gewesen, manche Lücken, aus Analogie, mit bereits vorliegenden Angaben auszufüllen; dies hätte jedoch dem Zweck dieser Monographie widersprochen und mußte daher unterlassen werden.

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes (in flüssigem oder Dampfzustand) gegen anorganische Agenzien, der zweite dagegen nicht allein gegen organische, sondern teilweise auch gegen diese unter gleichzeitiger Anwendung einer anorganischen Verbindung.

---

[1]) Walther Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **7** (1901), 903. Chem. Zentralbl. **1901** II, 1043 und R. Meyers Jahrb. d. Chem. **11** (1901), 133. Vergl. auch W. Löb, Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. 3. Aufl. Halle W. Knapp. 1905. S. 270.

1. Verhalten gegen anorganische Agenzien.

Wassertoff und Metalle. Wasserstoff. Nach A. Geuther[1]) liefert Tetrachlorkohlenstoff beim Behandeln mit Zink und Salz- oder Schwefelsäure, also mit Wasserstoff in statu nascendi Chloroform und Chlorwasserstoff:

$$CCl_4 + H_2 = CHCl_3 + HCl.$$

Um das hierbei gebildete Chloroform zu gewinnen, muß, wenn die Entwicklung kleiner Bläschen aufgehört hat, die Trennung (fraktionierte Destillation) vorgenommen werden, da sonst der Wasserstoff auf das Chloroform unter Bildung von wasserstoffreicheren Halogenderivaten des Methans einwirkt. Die Ueberführung des Tetrachlorkohlenstoffes in Chloroform hat seit einiger Zeit auch in technischer Richtung an Interesse gewonnen. (Vergl. Abschnitt IV B.)

Berthelot[2]) wandte Natriumamalgam und Wasser, also ebenfalls Wasserstoff in statu nascendi, an und gelangte bis zum Methan.

Schon vor Geuther hatte Regnault Chloroform zugleich mit Methylenchlorid, Methylchlorid und Methan bei der Einwirkung von Kaliumamalgam auf den in verdünntem Alkohol gelösten Tetrachlorkohlenstoff erhalten[3]).

$$\begin{aligned} CCl_4 + H_2 &= CHCl_3 + HCl \\ CCl_4 + 2H_2 &= CH_2Cl_2 + 2HCl \\ CCl_4 + 3H_2 &= CH_3Cl + 3HCl \\ CCl_4 + 4H_2 &= CH_4 + 4HCl.\text{[4])} \end{aligned}$$

Leitet man einen mit Tetrachlorkohlenstoffdampf beladenen Wasserstoffstrom durch ein schwach glühendes, mit Glasscherben gefülltes Verbrennungsrohr hindurch, so bildet sich nach G. Staedeler[5]) neben Chlorwasserstoff nur Perchloräthan (C_2Cl_6), ohne daß, bei

---

[1]) Anton Geuther, Ueber das Verhalten einiger organischer Chlor- und Nitroverbindungen zu Wasserstoff aus Zink und verdünnter Säure. Ann. Chem. Pharm. **107** (1858), 212.

[2]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [2] **51** (1857) 48 und [3] **54** (1858). 87 und 395.

[3]) Gustavson, Ber. d. d. chem. Ges. **7** (1874) 128, führt an, daß Tetrachlorkohlenstoff mit Natriumamalgam und Alkohol in Chloroform übergehe.

[4]) Der Verlauf der sukzessiven Reduktion: $CCl_4 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_4$.

[5]) G. Staedeler, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7** (1870), 168; Zeitschr. f. Chem. **1870**, 314; Jahresb. Chem. **1870**, 433. Vergl. auch Basset, Jahresb. Chem. **1869**, 339 und Berthelot loc. cit.

richtig geregelter Temperatur, ein merklicher Anteil des letzteren unter Chlorabgabe weiter zerfällt[1]).

$$2\,CCl_4 + H_2 = C_2Cl_6 + 2\,HCl.$$

Leitet man jedoch, wie dies A. Besson[2]) getan hat, einen mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen beladenen Wasserstoffstrom durch ein weites mit Bimsteinstücken gefülltes, unterhalb der Rotglut erhitztes Glasrohr, so erhält man dagegen Perchloräthylen (C_2Cl_4) in guter Ausbeute. Bei Rotglut tritt weitgehende Zersetzung ein. Es spaltet sich Chlorwasserstoff ab, und man erhält ein braunes Produkt, welches aus Chloroform, Methylenchlorid, Perchloräthan, Perchloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff besteht. Bei gut geleiteten Operationen beträgt die Ausbeute an Perchloräthylen ungefähr 10 % des angewandten Tetrachlorkohlenstoffes.

Nickel. P. Sabatier hat gelegentlich der Fortführung seiner bekannten, größtenteils mit Senderens durchgeführten, Versuche, betreffend die Einwirkung von reduziertem Nickel auf organische Substanzen, gemeinschaftlich mit A. Mailhe[3]) auch die Einwirkung von reduziertem Nickel in Gegenwart von Wasserstoff auf die Halogenderivate der Fettreihe studiert. Aus den Ergebnissen dieser sehr interessanten Versuche sei hier nur angeführt, daß Chloroform bei 210° bereits in Chlorwasserstoff und Kohlenstoff zerfällt, während Tetrachlorkohlenstoff sich erst bei 270° in Perchloräthan und Chlorwasserstoff im Sinne der Gleichung:

$$2\,CCl_4 + H_2 = C_2Cl_6 + 2\,HCl$$

spaltet, und das gebildete Chlorid dann bei der gleichen Temperatur bei weiterer Reduktion in Perchloräthylen und Chlorwasserstoff zerfällt:

$$C_2Cl_6 + H_2 = C_2Cl_4 + 2\,HCl.$$

Das Perchloräthylen beginnt sich bei 220° in Chlorwasserstoff und Kohlenstoff zu zersetzen:

$$C_2Cl_4 + 2\,H_2 = 2\,C + 4\,HCl.$$

Die katalytische Wirkung des Nickels scheint sich hier darauf

---

[1]) Ein Zerfall nach dem Schema $C_2Cl_6 = C_2Cl_4 + Cl_2$ findet dann nicht statt.

[2]) A. Besson, Ueber die Darstellung von Perchloräthylen und die Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff auf diesen Körper. Compt. rend. **118** (1894), 1347; Bull. soc. chim. Paris [3] **11**, 917; Jahresb. Chem. **1894**, 756.

[3]) Paul Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend. **138** (1904), 407; Chem. Zentralbl. **1904** I, 785.

zu beschränken (vergl. die Ergebnisse Goldschmidts), die Zersetzungstemperatur beträchtlich herabzusetzen.

Silber. H. Goldschmidt[1]) ließ in der Absicht, über die Gleichwertigkeit bezw. Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffaffinitäten zu entscheiden, auf verschiedene Kohlenstoffchloride sogen. molekulares Silber einwirken. Tetrachlorkohlenstoff (8 g auf 3 g Ag) lieferte hierbei im geschlossenen Rohr bei 200° ausschließlich Perchloräthan.

$$[2CCl_4 + Ag_2 = C_2Cl_6\,^{2}) + 2AgCl.]$$

Letzteres (5 g mit 5 g Ag) gab bei 250° im geschlossenen Rohr an Silber eine geringe Menge Chlor ab, und lieferte bei 280°, während 6 Stunden erhitzt, Perchloräthylen (C_2Cl_4). Dieses zersetzte sich mit Silber bei 300° (während mehrerer Tage) in sehr geringer Menge; beim Ueberleiten ihres Dampfes über das Metall trat allerdings Zersetzung unter Abscheidung von Kohlenstoff ein, die hierbei durch Verdichtung der Dämpfe gewonnene Flüssigkeit zeigte sich jedoch als unverändertes Perchloräthylen[3]).

Kupfer. Aehnlich wie beim Erhitzen mit molekularem Silber entsteht auch beim Erhitzen mit Kupferpulver bei 120° Perchloräthan (C_2Cl_6), wie dies Radziszewski[4]) gefunden hat.

Aluminium. A. Besson[5]) hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von anderen Metallen, insbesondere Aluminium (am besten Aluminiumfeile bei Gegenwart von etwas Jod), auf Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls Perchloräthan entsteht.

Zinn, Zink, Blei, Eisen und die bereits erwähnten Nickel,

---

[1]) Heinrich Goldschmidt, Ueber die Einwirkung von molekularem Silber auf die Kohlenstoffchloride, Wien. Akad. Ber. 2. Abt. **83** (1881), 736; Ber. d. d. chem. Ges. **14** (1881), 927.

[2]) Beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Silber am Rückflußkühler ließ sich ebenfalls die Bildung von Perchloräthan beobachten. Vergl. auch Fittica, Jahresb. Chem. **1878**, 382.

[3]) J. U. Nef fand, daß Tetrabromkohlenstoff mit molekularem Silber Kohle und Silberbromid bildet; aus Bromoform dagegen erhielt er Acetylen. Jodoform lieferte Acetylen und Methan. Letzteres wird auch aus Bromoform und Kupfer gebildet. Ann. Chem. **308** (1899), 331. Ref. R. Meyer, Jahrb. d. Chem. **9** (1899), 141.

[4]) Anmerkung von Br. Radiszewski in einer Abhandlung von A. Onufrowicz, Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid, Benzal- und Benzylchlorid, in den Ber. d. d. chem. Ges. **17** (1884), 834—37 (Fußnote 1 S. 834). Kupferpulver wurde aus Kupferoxyd durch Reduktion im Wasserstoffstrome erhalten.

[5]) A. Besson, Compt. rend. **118** (1894), 1347; Jahresb. Chem. **1894**, 756.

Kupfer und Aluminium. Metalle welche im „technischen Sinne“ von Tetrachlorkohlenstoff nicht angegriffen werden und daher sich für den Aufbau von Extraktionsapparaten, sowie zur Zusammensetzung von widerstandsfähigen Armaturen eignen, sind — laut gefälliger Privatmitteilung des Herrn Direktors Plieninger — „Zinn, Nickel, Zink und Blei“. Die Reaktionen, welche sich bei Einwirkung von Kupfer, Aluminium, Schmiedeeisen und Gußeisen auf Tetrachlorkohlenstoff abspielen, falls der Extraktionsapparat aus einem dieser Metalle hergestellt wurde, sind zweierlei Art: bei Gegenwart von Wasser tritt eine Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffes in Kohlensäure und Salzsäure ein, bei Abwesenheit von Wasser bilden sich Perchloräthan und das entsprechende Metallchlorid.

Magnesium. K. Seubert und A. Schmidt[1]) haben die Einwirkung des Magnesiums auf die Chloride der verschiedenen Elemente zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht, und fanden hierbei, daß die Chloride des Kohlenstoffes, also auch der Tetrachlorkohlenstoff, durch die Einwirkung des Magnesiums in der Hitze bis zu ihren Elementen[2]) reduziert werden.

Kalium und Natrium. Diese Metalle üben auch in der Siedehitze keine Wirkung auf den Tetrachlorkohlenstoff aus, und werden (vergl. Abschnitt I) als wasserentziehende Mittel, zur Befreiung des käuflichen Tetrachlorkohlenstoffes von seinem geringen Wassergehalt, empfohlen.

Bringt man Tetrachlorkohlenstoff mit der tiefblauen Lösung des Kaliums oder Natriums in wasserfreiem, flüssigem Ammoniak zusammen, so findet nach Gore[3]) eine Einwirkung statt, die Flüssigkeit wird entfärbt und es bilden sich lösliche Salze. Kohlenstoff wird jedoch nicht abgeschieden.

Nach den neuesten Untersuchungen von E. Chablay[4]) entsteht bei der Einwirkung von Natriumammonium auf Tetrachlorkohlenstoff Methan, Stickstoff, Natriumchlorid und Natriumcyanid.

Sauerstoff. Ueber das Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes gegen Sauerstoff bezw. gegen Oxydationsmittel liegen meines Wissens nur sehr wenige Mitteilungen vor. Das diesbezügliche Verhalten,

[1]) K. Seubert und A. Schmidt, Ann. Chem. **267** (1892), 218—248.

[2]) G. Gore (Chem. News. **50** (1884), 124; Jahresb. Chem. **1884**, 366) konnte durch Einwirkung von Magnesium, Aluminium etc. auf Tetrachlorkohlenstoff keine Halogenabscheidung herbeiführen.

[3]) Gore, loc. cit.

[4]) E. Chablay, Compt. rend. **140** (1905), 1262.

insbesondere bei höherer Temperatur dürfte gewiß von Interesse sein (Kaliumbichromat und Schwefelsäure z. B. zersetzen den Tetrachlorkohlenstoff, wobei sich unter anderem Phosgen ($COCl_2$) bildet [1]).

Wasser. Der Tetrachlorkohlenstoff ist mit Wasser schwer mischbar (vergl. die Arbeit von Robineau und Rollin Abschnitt III) und in demselben in sehr geringem Maße löslich [2]); praktisch wird er als in Wasser unlöslich bezeichnet. Der Tetrachlorkohlenstoff übt bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Drucke keine Einwirkung auf dasselbe aus.

P. Villard [3]) bespricht in seinen Experimentalstudien über Hydrate von Gasen und flüssigen Körpern auch das Hydrat von Tetrachlorkohlenstoff. Nach seinen Angaben wird dieses Hydrat bei $+14^0$ und unter 45 Atmosphären (in einer Stickstoffatmosphäre) zersetzt, bildet sich aber bei 60 Atmosphären wieder.

Aus den übereinstimmenden Eigenschaften der Hydrate flüssiger Körper und ihrer Analogie mit den Hydraten der Gase folgert Villard auch für erstere die Zugehörigkeit zur Klasse $M . 6H_2O$ (worin M 1 Mol. Gas).

Das Verhalten von Tetrachlorkohlenstoff gegen Wasser bei höherer Temperatur und unter Druck hat H. Goldschmidt [4]) beschrieben. Nach diesem findet, wenn man Tetrachlorkohlenstoff mit einer reichlichen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre bei 250^0 erhitzt, eine Bildung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd statt.

$$CCl_4 + 2H_2O = 4HCl + CO_2.$$

---

[1]) Nach Schmidt, Pharmaceutische Chemie 1896, **2**, 148. — Das diesbezügliche Verhalten des Chloroforms, Aethyläthers u. s. w. ist bekannt. Mit Rücksicht auf eine eventuelle Verwendbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffes zu verschiedenen technischen Zwecken sollte auch Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes gegen verschiedene oxydierende Agentien untersucht werden.

[2]) W. Herz hat in seiner interessanten Arbeit, Ueber die Löslichkeit einiger mit Wasser sehr schwer mischbarer Flüssigkeiten (Ber. d. d. chem. Ges. **31** (1898), 2669), den Tetrachlorkohlenstoff nicht einbezogen. Auch von anderer Seite wurde, meines Wissens, der Löslichkeitskoeffizient des CCl_4 für H_2O nicht bestimmt. — Auf eine jüngst ausgelegte D.R.P.-Anmeldung (23 c St. 8770) von J. Stockhausen, Crefeld, Verfahren, um Tetrachlorkohlenstoff mit Wasser mischbar zu machen (vom 19. März 1904) sei hier hingewiesen.

[3]) P. Villard, Ann. Chim. Phys. [7] **11** (1897), 289. Chem. Zentralbl. **1897** II, 241.

[4]) Heinrich Goldschmidt, Wien. Akad. Ber. 2. Abt. **83**, 736; Ber. d. d. chem. Ges. **14** (1881), 927.

War die hinzugefügte Wassermenge eine geringe, so bildete sich auch Kohlenoxychlorid (Phosgen).

$$CCl_4 + H_2O = 2\,HCl + COCl_2.$$

Metallhydroxyde. Hier sei nur auf das indifferente Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes gegen wässerige Lösungen von Kalium- bezw. Natriumhydroxyd und Hydroxyden der Erdalkalien hingewiesen. Bereits Kolbe[1]) fand, daß durch Kalilauge Tetrachlorkohlenstoff nicht verändert wird und empfahl, die Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffes von schwefelhaltigen Produkten durch Schütteln desselben mit Kalilauge vorzunehmen. Dieses Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes wurde seither von verschiedenster Seite bestätigt und bildet tatsächlich die Alkalilauge ein wichtiges Reinigungsmittel für den rohen bezw. käuflichen Tetrachlorkohlenstoff. Bei Gegenwart von Alkohol (s. u.) wird jedoch der Tetrachlorkohlenstoff beim Kochen, wenn auch nur sehr langsam, verändert.

Metalloxyde. Der erste der sich mit dem Verhalten der Oxyde (Zinkoxyd) gegen Tetrachlorkohlenstoffdämpfe beschäftigt hat, dürfte Schützenberger (1869) gewesen sein[2]). C. W. Watts und Ch. A. Bell[3]) haben dann im Jahre 1878 eine Methode zur Darstellung einiger Metallchloride angeführt, die darin bestand, daß über die zur Rotglut erhitzten Metalloxyde (Oxyde des Zinns, Titans und Wolframs) Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff geleitet wurden. Manche Metalloxyde lieferten hierbei Chloride, andere dagegen Oxychloride. Nach Watts und Bell gelangt man mittels eines Gemenges von Chlor und Kohlendioxyd, welches über glühende Kohle geleitet wird oder nach Quantin mit einem Gemisch von Chlor und Kohlenmonoxyd zu denselben Ergebnissen wie mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen[4]). Neun Jahre später, also im Jahre 1887, erschienen fast gleichzeitig Mitteilungen von Lothar

---

[1]) H. Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **45** und **54**. Hier möchte ich insbesondere auf das diesbezügliche ganz verschiedene Verhalten des Chloroforms [$CHCl_3 + 2KOH = 2KCl + H_2O + HCl + CO$ (Desgrez, Compt. rend. **125** (1897), 780); $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + 2H_2O + HCOOK$ (Saunders, Journ. phys. Chemistry **4** (1900), 660); (Thiele und Deut, Ann. Chem. **302** (1898) 273 etc.)] hinweisen.

[2]) Auf diese Arbeit kommen wir zum Schlusse der Besprechung der „Metalloxyde" zurück.

[3]) C. W. Watts und Ch. A. Bell, Chem. Soc. Journ. **33** (1878), 442; Jahresb. Chem. **1878**, 192.

[4]) Oerstedtsches Verfahren: Chlor und Kohle bei hoher Temperatur.

Meyer und R. Wilkens[1]), H. N. Warren[2]), E. Demarçay[3]) und H. Quantin[4]), welche alle das Studium der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen auf Metalloxyden zum Gegenstand hatten.

Sämtliche genannten Forscher kamen unter Benutzung gleicher bezw. verschiedener Metalloxyde größtenteils zu ähnlichen Ergebnissen wie Watts und Bell. Quantin setzte seine Arbeiten noch weiter fort und dehnte dieselben auch auf verschiedene Salze aus. Die zweite Veröffentlichung Quantins[5]) rührt vom Jahre 1888 her. In neuerer Zeit sind diese Arbeiten von M. Delafontaine und C. E. Linebarger[6]) (1897), Matignon und Delépine (1901) u. a. wesentlich ergänzt worden.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Forschungen sind folgende. Demarçay hat die Oxyde des Chroms, Aluminiums, Titans, Niobs, Tantals und Zirkons untersucht und hebt besonders hervor, daß man nur dann durch Ueberleiten von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen über die Oxyde wasserfreie Chloride erhält, wenn man den Prozeß bei einer Temperatur durchführt, welche unterhalb derjenigen liegt, bei welcher der Tetrachlorkohlenstoff sich zersetzt, bezw. das Perchloräthan zerstört wird, d. h. unterhalb Rotglut. L. Meyer und R. Wilkens haben die Oxyde des Aluminiums, Magnesiums, Berylliums, Ceriums, Titans und Zirkons untersucht. Durch einen indifferenten trockenen Gasstrom (Stickstoff, Kohlendioxyd) wurde bei den diesbezüglichen Versuchen zunächst die Luft aus dem Apparat ausgetrieben. H. N. Warren bespricht nur die Umwandlung des Aluminiumoxyds in Chlorid. H. Quantin hat eine große Reihe von Metalloxyden, u. a. die Oxyde des Nickels, Kobalts, Wolframs, Molybdäns und Urans untersucht. In seiner zweiten Veröffentlichung hat er meistens Salze in Untersuchung gezogen, sowie richtig gestellt, daß Molybdän und Wolframoxyd durch Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen bei dunkler Rotglut nicht in die betreffenden Chloride, sondern in Oxychloride übergehen.

Wir gehen nun über zur Besprechung des Reaktionsverlaufes bei den einzelnen näher untersuchten Oxyden.

---

[1]) Lothar Meyer und R. Wilkens, Ber. d. d. chem. Ges. **20** (1887), 681; Jahresb. Chem. **1887**, 379.

[2]) H. N. Warren, Chem. News **55** (1887), 192; Jahresb. Chem. **1887**, 381.

[3]) E. Demarçay, Compt. rend. **104** (1887), 111; Jahresb. Chem. **1887**, 380.

[4]) H. Quantin, Compt. rend. **104** (1887), 223; Jahresb. Chem. **1887**, 380.

[5]) H. Quantin, Compt. rend. **106** (1888), 1074; Jahresb. Chem. **1888**, 534.

[6]) M. Delafontaine und C. E. Linebarger, Amer. Chem. Soc. Journ. **18** (1897), 532; Jahresb. Chem. **1897**, 644.

Aluminiumoxyd Beim Hindurchleiten von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen in einer Glas- oder Porzellanröhre über zur Dunkelrotglut erhitztes Aluminiumoxyd verwandelt sich letzteres sehr leicht in Aluminiumchlorid ($AlCl_3$). (Warren, Meyer und Wilkens, Demarçay.) Der Reaktionsverlauf dürfte hauptsächlich folgender Gleichung entsprechen:

$$2Al_2O_3 + 3CCl_4 = 4AlCl_3 + 3CO_2.$$

Nach Meyer und Wilkens entstehen noch Kohlenmonoxyd, Phosgen und durch Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffes Chlor.

Eisenoxyd. Dasselbe verhält sich ähnlich wie Aluminiumoxyd (Quantin).

Beryllium- und Magnesiumoxyd verhalten sich ebenfalls ähnlich wie Aluminiumoxyd (Meyer und Wilkens). Z. B. $2MgO + CCl_4 = 2MgCl_2 + CO_2$ (bezüglich der noch entstehenden Produkte vergl. Aluminiumoxyd).

Niob- und Tantaloxyd. Bei Nioboxyd vollzieht sich die Ueberführung in Chlorid nach Demarçay, wenn auch nur langsam, schon bei ca. 220°, sehr rasch dagegen bei 440°.

Tantaloxyd wird nach demselben Autor gleichfalls leicht angegriffen und bei 450° in Chlorid übergeführt, bei dunkler Rotglut geht jedoch die Reaktion nicht minder leicht vor sich.

Delafontaine und Linebarger haben die Versuche von Demarçay näher studiert und teilweise berichtigt. Dieselben kommen zu folgenden Ergebnissen:

Erhitzt man Niobpentoxyd bei 300 bis 400° mit Tetrachlorkohlenstoff, so entsteht nur eine geringe Menge Niobpentachlorid und hauptsächlich Nioboxychlorid. Die Reaktion verläuft also wesentlich im Sinne der Gleichung:

$$Nb_2O_5 + 3CCl_4 = 2NbOCl_3 + 3COCl_2.$$

Enthält die Substanz nur die geringste Spur Wolframtrioxyd, so entsteht bei dieser Operation ein orangegefärbtes Sublimat, das flüchtiger als Niobpentachlorid ist und wahrscheinlich Wolframoxytetrachlorid darstellt.

Beim Ueberleiten von Tetrachlorkohlenstoff über Tantaloxyd geht keine Reaktion vor sich, selbst wenn man bis zur Schmelztemperatur des Glases erhitzt. Wenn die Substanz Verunreinigungen von Niob enthält, so werden diese hierbei als gelbe, flüchtige Chloride abgegeben, was wahrscheinlich eine Trennungsmethode von Niob und Tantal ergeben könnte.

Chromoxyd. Dasselbe verhält sich ähnlich wie Aluminiumoxyd (Demarçay)[1].

Titandioxyd (Rutil) wird durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe sehr leicht bei 440° angegriffen. Die Reaktion vollzieht sich nach Demarçay in zwei Phasen: zuerst bildet sich gelbes kristallisierendes Oxychlorid, welches nachträglich in Titantetrachlorid übergeht. Auch Watts und Bell gelang die Ueberführung des Oxyds in Chlorid. Den Versuchen L. Meyers und R. Wilkens zufolge bleibt dagegen Titanoxyd bei der angeführten Behandlung unverändert.

Zirkonoxyd wird durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe bei dunkler Rotglut wenig (unter Bildung von Chlorid) (Demarçay) oder gar nicht (L. Meyer und Wilkens) verändert.

Thoriumoxyd. Beim Durchleiten von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen über zur Rotglut erhitztes Thoriumoxyd, bilden sich nach C. Matignon und M. Delépine[2] Thoriumchlorid und Thoriumoxychlorid.

Ceroxyd. Dieses verhält sich ähnlich wie Aluminiumoxyd (Meyer und Wilkens).

Zinndioxyd geht bei obiger Behandlung in das Chlorid über (Watts und Bell).

Molybdäntrioxyd. Beim Hindurchleiten von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen über Molybdäntrioxyd bilden sich schon bei dunkler Rotglut Oxychloride $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 (Watts, Bell und Quantin). Ferner bildet sich noch ein in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff lösliches Chlorid. Diese Produkte sind alle bei dunkler Rotglut flüchtig (Quantin, 2. Abhandlung).

Wolframtrioxyd bildet mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen bei Dunkelrotgut die leicht flüchtigen Oxychloride $WOCl_4$ und WO_2Cl_2 (Watts und Bell, Quantin 2, Delafontaine und Linebarger).

Uranoxyd. Dasselbe liefert in gleicher Weise wie Molybdäntrioxyd beim Behandeln mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen schon bei Dunkelrotglut ein Oxychlorid und Chlorid des Urans (Quantin).

Nickel- und Kobaltoxyd. Die Oxyde des Nickels und Kobalts

---

[1] Chromoxychlorid. Quantin [Compt. rend. **104** (1887), 223] hat nachgewiesen, daß, wenn man Tetrachlorkohlenstoffdämpfe bei höherer Temperatur auf Chromoxychlorid einwirken läßt, man das violette Chromchlorid, Chlorkohlenoxyd, Chlor und geringe Mengen von Kohlendioxyd erhält.

[2] C. Matignon und M. Delépine, Compt. rend. **132** (1901), 36. Vergl. auch Koppel, Das Thorium, diese Sammlung Bd. VI Heft 9/11 (1901) S. 326 u. ff.

werden ebenfalls durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe bei Rotglut leicht in die Chloride verwandelt (Quantin).

Zinkoxyd. Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Zinkoxyd auf 200° wird, nach Schützenberger[1]), ein Gemenge von Kohlendioxyd und Phosgen (letzteres in nur geringer Menge) nebst Zinkchlorid, gebildet. Ein Teil des gebildeten Phosgens wird durch das überschüssige Zinkoxyd unter Bildung von Kohlendioxyd und Zinkchlorid zerstört.

Den von Schützenberger beschriebenen Reaktionsverlauf könnte man vielleicht durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$1.\ 3ZnO + 2CCl_4 = CO_2 + COCl_2 + 3ZnCl_2$$
$$2.\ COCl_2 + ZnO = CO_2 + ZnCl_2.$$

Chlor. Chlor, Chlorwasserstoff und Chloride. Der Tetrachlorkohlenstoff, welcher ein gutes Lösungsmittel für Chlor bildet[2]), kann durch Chlor selbstverständlich nicht weiter chloriert werden.

H. Seamon[3]) ließ bei verschiedenen Temperaturen Chlorwasserstoffgas, Chlorkalium und Chlorammonium auf Tetrachlorkohlenstoff reagieren, es gelang ihm jedoch nicht, entsprechende Verbindungen zu erhalten. Gore[4]) führt an, daß Tetrachlorkohlenstoff sich in konzentrierter Salzsäure weder löse, noch mit ihr verbinde.

Durch Erhitzen von Antimonpentachlorid mit Tetrachlorkohlenstoff unter Hinzufügung von Wasser auf 100° im Rohr findet nach Anschütz und Evans[5]) Phosgenbildung statt. Die Arbeit von Goldschmidt (s. o.) steht mit diesen Angaben in Uebereinstimmung; das Antimonpentachlorid übt (vergl. Abschnitt I) keine Wirkung auf den Tetrachlorkohlenstoff aus[6]).

Brom. Brom und Bromide. Der Tetrachlorkohlenstoff ist auch ein gutes Lösungsmittel für Brom und werden Brom-Tetrachlorkohlenstofflösungen zu analytischen Zwecken verwendet. (Vergl. Ab-

---

[1]) Nach Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie I. Band, 2. Abteilung 1872, S. 387.

[2]) A. Jakowkin, Zeitschr. physik. Chem. **29**, 633.

[3]) H. Seamon, Chem. News **46** (1882), 195; Jahresb. Chem. **1882**, 433.

[4]) Gore, Chem. News **50** (1884), 124; Jahresb. Chem. **1884**, 366.

[5]) R. Anschütz und N. P. Evans, Ann. Chem. **239** (1887), 285 spez. 291; Jahresb. Chem. **1887**, 441.

[6]) Erwähnt sei noch, daß Tetrachlorkohlenstoff gegen verdünnte, wässerige Lösungen von unterchloriger Säure sich vollkommen indifferent verhält. [W. v. Tiesenholt, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **65** (1902), 512.]

schnitt IV A.) G. Gustavson[1]) hat gezeigt, daß Tetrachlorkohlenstoff bei kurzem Erwärmen mit Brom und Aluminiumbromid sehr leicht in Tetrabromkohlenstoff übergeht.

Ein den Molekulargewichten $3\,CCl_4 + 4\,AlBr_3$ entsprechendes Gemenge liefert, auch ohne Zusatz von Brom, bei einer Temperatur von 100° in verschlossenen Röhren behandelt, 88 bis 93% Tetrabromkohlenstoff.

Jod. Jod, Jodwasserstoff und Jodide. Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich Jod ganz indifferent gegen Tetrachlorkohlenstoff und ist bekanntlich letzteres als Lösungsmittel für Jod öfters empfohlen worden[2]). Bei höherer Temperatur in zugeschmolzenem Rohre bildet sich Tetrajodkohlenstoff.

B. Walfisz[3]) untersuchte die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tetrachlorkohlenstoff. Bei der Einwirkung von konzentrierter Säure, während 10 Stunden im Rohre bei 130°, entstand nicht Jodtrichlormethan CCl_3J sondern Jodoform nebst Chlorwasserstoff und Jod:

$$CCl_4 + 5\,HJ = CHJ_3 + 4\,HCl + J_2.$$

Mit steigenden Mengen Jodwasserstoff erhöht sich die Ausbeute an Jodoform; bei Anwendung von gleichen Molekülen der Reagentien war die Ausbeute nur unbedeutend (vergl. obige Gleichung).

Gustavson[4]) hat nachgewiesen, daß Aluminiumjodid auf Tetrachlorkohlenstoff äußerst heftig unter Bildung von Tetrajodkohlenstoff und Aluminiumchlorid einwirkt.

$$3\,CCl_4 + 4\,AlJ_3 = 3\,CJ_4 + 4\,AlCl_3.$$

Um eine mäßigere Einwirkung zu erzielen, empfiehlt sich die Reaktion in Schwefelkohlenstofflösung vorzunehmen.

Aus einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Schwefelkohlen-

---

[1]) G. Gustavson, Bull. soc. chim. Paris [2] **34** (1880), 322 u. **36** (1881), 556; Korresp. Ber. d. d. chem. Ges. **13** (1880), 157 u. 2382 u. **14** (1881), 1709; Korresp. Jahresb. Chem. **1880**, 380 u. **1881**, 377.

[2]) Vergl. z. B. G. Krüss und Ed. Thiele, Zeitschr. anorg. Chem. **7** (1894), 52; A. Jakowkin, Ref. Zeitschr. anorg. Chem. **8** (1895), 396 u. **15** (1897), 368; W. Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63** (1901), 381 u. s. w.

[3]) B. Wallfisz, Bull. soc. chim. Paris [3] **7** (1892), 356; Jahresb. Chem. **1892**, 1052.

[4]) M. G. Gustavson, Ueber den Vierfach-Jodkohlenstoff. Ann. Chem. Pharm. **172** (1874), 173. Autoreferat aus Bulletin de l'Académie imp. des sciences de St. Pétersbourg 1874.

stoff, welche bei 0° unter Luftabschluß allmählich mit Aluminiumjodid versetzt, nach 1 bis 2 Tagen filtriert und dann mit verdünnter Alkalilauge behandelt wurde, hat A. Besson[1]) durch fraktionierte Destillation aus dem bei 142° siedenden Anteil, nach Entfärbung mit Alkali und Destillation im Vakuum, also Jodtrichlormethan isoliert.

H. Spindler[2]) untersuchte eine Anzahl von Halogenverbindungen der Fettreihe auf ihr Verhalten gegen Calciumjodid und zwar gegen das im Kristallwasser geschmolzene Salz. Tetrachlorkohlenstoff (2,3 g + 8,8 g CaJ_2) lieferte (14,44%) Tetrajodkohlenstoff.

Durch Einwirkung des Bortrijodids (BJ_3) auf Tetrachlorkohlenstoff erhält man nach Moissan[3]) leicht Tetrajodkohlenstoff[4]) und Bortrichlorid. Diese Reaktion erfolgt bereits in der Kälte; jeder Tropfen des Tetrachlorkohlenstoffes, welcher auf das Borjodid fällt, bewirkt große Wärmeentwicklung.

Fluor. Fluor, Fluorwasserstoff und Fluoride. H. Moissan[5]) erhielt durch Einwirkung von Fluor auf Tetrachlorkohlenstoff, oberhalb 30°, Tetrafluorkohlenstoff und Chlor:

$$CCl_4 + 2F_2 = CF_4 + 2Cl_2.$$

Tetrachlorkohlenstoff löst sich nicht in wasserfreiem Fluorwasserstoff und verbindet sich auch nicht mit demselben (Gore loc. cit.).

Nach A. Guntz[6]) wird das Bleifluorid durch Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von Tetrafluorkohlenstoff und Bleichlorid zersetzt:

$$CCl_4 + 2PbF_2 = CF_4 + 2PbCl_2.$$

Leitet man über in einem Metallrohr befindliches Silberfluorid bei 300° Tetrachlorkohlenstoffdämpfe hindurch, so entsteht Tetrafluorkohlenstoff und Silberchlorid.

$$CCl_4 + 4AgF = CF_4 + 4AgCl.$$

Moissan[7]) empfiehlt diese von ihm zuerst beschriebene Reaktion zur Darstellung des Tetrafluorkohlenstoffes[8]).

---

[1]) A. Besson, Ueber Kohlenstoffchlorjodid. Compt. rend. **115** (1893), 1078; Ber. d. d. chem. Ges. Ref. **26** (1893), 6.

[2]) H. Spindler, Ann. Chem. **231** (1885), 257; Jahresb. Chem. **1885**, 720, vergl. auch daselbst **1874**, 317.

[3]) H. Moissan, Compt. rend. **113** (1891), 19; Chem. Ztg. Rep. **15** (1891), 236.

[4]) Derselbe ist löslich in Tetrachlorkohlenstoff.

[5]) H. Moissan, Ann. chim. phys. [6] **24** (1891), 224; Jahresb. Chem. **1891**, 396.

[6]) A. Guntz, Compt. rend. **103** (1886), 58; Jahresb. Chem. **1886**, 364.

[7]) H. Moissan, Ueber die Einwirkung des Fluors auf die verschiedenen

Antimontrifluorid ist ohne Wirkung auf Tetrachlorkohlenstoff. Mischt man jedoch nach F. Swarts[1]) in einer Glasflasche trockenes reines Antimontrifluorid (SbF_3) mit Brom und fügt eine größere Menge von Tetrachlorkohlenstoff hinzu, so tritt bei 45 bis 50° eine lebhafte Gasentwicklung ein. Wird das Gas über Natronlauge aufgefangen, so wird es von mitgeführtem Brom befreit und teilweise verflüssigt, wenn die Temperatur unter 25° bleibt. Läßt man das Gas, nachdem es getrocknet worden ist, durch U-Röhren streichen, welche in Kältemischungen stehen, so verdichtet es sich zu einer sehr beweglichen, äußerst flüchtigen Flüssigkeit. Durch fraktionierte Destillation kann aus derselben, sowie aus den unter Natronlauge verflüssigten Anteilen das Fluortrichlormethan (CCl_3F), eine farblose Flüssigkeit, gewonnen werden. An Stelle des Broms kann auch Antimonpentachlorid verwendet werden.

Schwefel. Schwefel und verschiedene Verbindungen desselben[2]). Nach G. Gustavsohn[3]) wirkt Schwefel auf Tetrachlorkohlenstoff bei 130° leicht ein nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 3S = CSCl_2 + S_2Cl_2.$$

Es bilden sich somit Thiokarbonylchlorid (Thiophosgen) und Chlorschwefel. In geringer Menge entstehen durch sekundäre Reaktionen noch andere Produkte.

Kohlenstoffarten. Compt. rend. **110** (1890), 276. Ueber das Verhalten von Metallfluoriden gegen Tetrachlorkohlenstoff hat nach einer am Schlusse der von Moissan veröffentlichten Arbeit hinzugefügten Anmerkung von Berthelot (S. 279) gleichzeitig und unabhängig von Moissan auch Guntz Versuche angestellt, welcher dann Moissan das Gebiet überlassen hat. Ferner sei hier erwähnt, daß auch gleichzeitig mit der Arbeit von Moissan eine Arbeit von C. Chabrié, Ueber eine allgemeine Methode zur Herstellung von Kohlenstofffluoriden (daselbst S. 279—82), erschienen ist, in welcher ebenfalls das Verhalten von Tetrachlorkohlenstoff gegen Silberfluorid besprochen wird.

[3]) Vergl. auch Moissan, Ann. chim. et phys. **107**, 260.

[1]) F. Swarts, Acad. Roy. Belg. [3] **24** (1893), 309 und 474. Ber. d. d. chem. Ges. Ref. **26** (1893), 291 und 781.

[2]) Der Schwefel ist, wie ich aus vorläufigen Versuchen entnehmen konnte, in CCl_4 in größerer Menge löslich. Der Löslichkeitskoeffizient der verschiedenen Modifikationen ist meines Wissens nicht bekannt. (Vergl. z. B. A. Cossa, Ber. d. d. chem. Ges. **1** (1868), 138.) Dagegen hat S. U. Pickering (Chem. Soc. Journ. **53** (1888), 65) die Lösungswärme von S in CCl_4 bestimmt; hier findet man auch Angaben über die Lösungswärme von J und Br in CCl_4.

[3]) G. Gustavsohn, Zeitschr. Chem. **1871**, 418; Jahresb. Chem. **1871**, 259. In den Ber. d. d. chem. Ges. **3** (1870), 989 wird 180—200° angegeben. Vergl. auch daselbst **20** (1887), 2377.

P. Klason[1]) hat die Versuche von Gustavsohn wiederholt und konnte hierbei die von diesem gemachten Angaben nicht bestätigen. Er fand, daß bis 180° gar keine Einwirkung stattfindet, die Reaktionstemperatur vielmehr bei etwa 220° liegt. Die Reaktionsprodukte waren oftmals nur Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, bisweilen konnten aber auch Spuren von Thiokarbonylchlorid (Thiophosgen $CSCl_2$) und Trichlormethylschwefelchlorid ($CCl_3 . SCl$) nachgewiesen werden; vielleicht waren auch Spuren von Trichlormethylpolysulfiden ($C_2Cl_6S_2$, $C_2Cl_6S_3$) vorhanden.

Als wahrscheinlichen Ausdruck für den sukzessiven Verlauf dieser Reaktion führt Klason folgendes Schema an:

1. $\mathbf{CCl_4 + S = CCl_3SCl,}$
2. $\mathbf{2\,CCl_3SCl + S_2 = C_2Cl_6S_2 + S_2Cl_2,}$
3. $\mathbf{C_2Cl_6S_2 + S = C_2Cl_6S_3,}$
4. $\mathbf{C_2Cl_6S_3 = CCl_3SCl + CSCl_2 + S,}$
5. $\mathbf{CSCl_2 + S = CClSSCl,}$
6. $\mathbf{CClS.SCl + S_2 = CS_2 + S_2Cl_2.}$

Schwefelwasserstoff und Sulfide. Tetrachlorkohlenstoff liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas und Wasser bei niedriger Temperatur nach de Forcrand[2]) ein gemischtes Hydrat der Formel $CCl_4 . 2H_2S . 23H_2O$.

Selenwasserstoff verhält sich ähnlich.

Leitet man den Dampf von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff durch ein mäßig glühendes Rohr, so entsteht, wie bereits Kolbe[3]) nachgewiesen hat, Thiophosgen[4]) unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff. Demnach dürfte der Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:

$$CCl_4 + H_2S = CSCl_2 + 2HCl.$$

Eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff-Kaliumsulfid wirkt nach Regnault auf Tetrachlorkohlenstoff auch in der Wärme nicht ein.

Schweflige Säure und Sulfite. Bei niedriger Temperatur bildet schweflige Säure mit Tetrachlorkohlenstoff und Wasser ein noch

[1]) P. Klason, Ber. d. d. chem. Ges. **20** (1887), 2382 u. 83. (Vergl. auch Abschnitt I Bildung und Herstellung.)

[2]) De Forcrand, Ann. Chim. [5] **28** (1883), 19. Thèse de Paris 1882.

[3]) Kolbe, Ann. chem. Pharm. **45** (1843), 41.

[4]) Ueber die Bildung dieser Verbindung siehe auch weiter unten.

nicht näher bekanntes gemischtes Hydrat (de Forcrand und Thomas)[1]).

D. Konovaloff[2]) erhielt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetrachlorkohlenstoff im Wasserbade und fraktionierte Destillation des erhaltenen Gemisches eine farblose rauchende Flüssigkeit, das Pyrosulfurylchlorid ($S_2O_5Cl_2$).

A. Strecker[3]) gibt über das Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffs gegen neutrale schwefligsaure Alkalien folgendes an. Tetrachlorkohlenstoff wird beim Erhitzen mit schwefligsaurem Kali nur langsam bei 150—180°, unter Bildung von Kaliumsulfat, sowie geringen Mengen von Sulfosäuren, angegriffen.

Der größte Teil zersetzt sich in Kohlensäure und Salzsäure:

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl.$$

Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäure und Sulfate. Nach Schützenberger[4]) wirkt Schwefelsäureanhydrid leicht auf Tetrachlorkohlenstoff ein unter Bildung von Phosgen und Pyrosulfurylchlorid,

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Diese Reaktion wurde später (1893) von H. Erdmann zur Darstellung des Phosgens benutzt (vergl. Abschnitt IV, B).

H. E. Armstrong[5]) bestätigte die Angaben Schützenbergers, daß Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff, unter Bildung von Phosgen und Pyrosulfurylchlorid[6]), energisch einwirkt.

---

[1]) De Forcrand und S. Thomas, Compt. rend. **125** (1897), 109.

[2]) D. Konovaloff, Compt. rend. **95** (1882), 1284; Jahresb. Chem. **1881**, 232.

[3]) A. Strecker, Sitzungsber. der mathem. phys. Klasse der bayerischen Akademie v. 1. Februar 1868, S. 310; Zeitschr. Chem. **1868**, 258; Ann. d. Chem. **148** (1878), 90; Chem. Zentralbl. **1868**, 427. Strecker hat nämlich eine allgemeine Bildungsweise von Sulfosäuren beschrieben, nach welcher ein Cl-, Br- oder Jodsubstitutionsprodukt in wässeriger Lösung mit neutralem schwefligsaurem Alkali behandelt wird, es tritt das Halogen aus und dessen Stelle wird von dem Rest KSO_3 eingenommen. Jahresber. Chem. **1868**, 586.

[4]) Schützenberger, Zeitschr. f. Chem. **1869**, 631. Compt. rend. **69** (1869), 352.

[5]) Henry E. Armstrong, Ueber die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf einige Chlor- und Schwefelverbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **1** (1870), 244. Lond. Roy. Soc. Proc. **18** (1870), 502.

[6]) Vergl. auch M. Prudhomme, Ann. chem. Pharm. **156** (1870), 342; Compt. rend. **70** (1870), 1137; Jahresb. Chem. **1870**, 434.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt nach Brown auf Tetrachlorkohlenstoff nicht ein. (Vergl. Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffes im Abschnitte I.)

Die Sulfate des Kaliums und Baryums wandeln sich nach Quantin[1]) bei Rotglut im Dampfe des Tetrachlorkohlenstoffes teilweise in Chloride um, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Phosgen und Pyrosulfurylchlorid.

Natriumthiosulfat. W. Spring und E. Legros[2]) haben das Verhalten verschiedener Halogenderivate der Fettreihe gegen Natriumthiosulfat untersucht; nach ihren Angaben findet hierbei keine Einwirkung statt oder es bilden sich komplizierte Zersetzungsprodukte. Das spezielle Verhalten von Tetrachlorkohlenstoff wird nicht angeführt.

Selen. Selenwasserstoff. Beim Behandeln von Selenwasserstoff mit Tetrachlorkohlenstoff und Wasser bei niedriger Temperatur bildet sich, wie bereits bemerkt, eine dem gemischten Hydrate des Schwefelwasserstoffes analoge Verbindung, der Zusammensetzung $CCl_4 . 2H_2Se . 23H_2O$[3]).

Stickstoff. Ammoniumhydroxyd wirkt auf Tetrachlorkohlenstoff nicht ein (ähnlich wie Alkalilauge).

Phosphor. Phosphorsäureanhydrid und Phosphate. G. Gustavson[4]) hat die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Beim Erhitzen von einem Molekül P_2O_5 mit zwei Molekülen CCl_4 auf 200—210° C. während 48 Stunden bilden sich Phosgen, Kohlendioxyd und Phosphoroxychlorid, wie aus folgendem ersichtlich ist:

$$P_2O_5 + 2CCl_4 = COCl_2 + CO_2 + 2POCl_3.$$

Bei Verminderung der Tetrachlorkohlenstoffmenge bildet sich immer weniger Phosgen, bis zuletzt nur Spuren davon erhalten werden. Die Umsetzung erfolgt dann nach der Gleichung:

$$2P_2O_5 + 3CCl_4 = 4POCl_3 + 3CO_2.$$

---

[1]) H. Quantin, Compt. rend. **106** (1888), 1074; Jahresb. Chem. **1888**, 534.

[2]) W. Spring und E. Legros, Ueber Aetherunterschwefligsäuren und über einige organische Bisulfide. Ber. d. d chem. Ges. **15** (1882), 1938; vergl. auch Belg. Acad. Bull. [3] **4**, 29.

[3]) De Forcrand, Ann. Chim. [5] **28** (1883), 19.

[4]) G. Gustavson, Zeitschr. Chem. **1871**, 615; Ber. d. d. chem. Ges. Ref. **5** (1872), 30; Jahresb. Chem. **1872**, 216.

H. Quantin[1]) studierte auch die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffes auf Sauerstoffverbindungen des Phosphors, z. B. auf das neutrale Ferriphosphat. Erhitzt man ein in einem Rohre sich befindendes Schiffchen, welches Ferriphosphat $FePO_4$ enthält, auf eine Temperatur, die noch unterhalb der Zersetzungstemperatur des Tetrachlorkohlenstoffes liegt, und läßt darüber die Dämpfe des letzteren streichen, so bilden sich violette Dämpfe von Eisenchlorid, welche von einer Schicht auf 200° erhitzten Kaliumchlorids zurückgehalten werden, während Phosphorpentachlorid sich in dem darauffolgenden kälteren Teile des Rohres absetzt, oder auch mit den Dämpfen des überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffes weitergeführt wird. Der Reaktionsverlauf dürfte der Gleichung:

$$FePO_4 + 2CCl_4 = FeCl_3 + PCl_5 + 2CO_2$$

entsprechen.

Calciumphosphat gibt beim Glühen in Tetrachlorkohlenstoffdampf nach Quantin[2]) Phosphorpentachlorid.

Kohlenstoff. Karbide, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Karbonate.

Leitet man Tetrachlorkohlenstoff (und ähnliche Halogensubstitutionsprodukte) über rotglühendes Calciumkarbid, so findet nach A. Sandmann[3]) Kohlenstoffabscheidung statt im Sinne der Gleichung:

$$2CaC_2 + CCl_4 = 5C + 2CaCl_2.$$

Gegen Kohlensäure und Wasser verhält sich Tetrachlorkohlenstoff bei niedriger Temperatur ähnlich wie gegen schweflige Säure, indem sich auch hier ein gemischtes Hydrat (de Forcrand und Thomas) bildet.

Ein Gemenge von Tetrachlorkohlenstoff mit Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd, bei 350 bis 400° über Bimstein geleitet, bildet nach Schützenberger (loc. cit.) Phosgen:

$$1.\ CO + 2CCl_4 = COCl_2 + C_2Cl_4$$
$$2.\ CO_2 + CCl_4 = 2COCl_2.$$

Die Karbonate des Natriums und Baryums werden in der Rotglut beim Hindurchleiten von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen in Chloride verwandelt (Quantin)[4]). Bei gewöhnlicher Temperatur wirken dieselben

[1]) H. Quantin, Compt. rend. **104** (1887), 223; Jahresb. Chem. **1887**, 381.
[2]) H. Quantin, Compt. rend. **106** (1888), 1074; Jahresb. Chem. **1888**, 534.
[3]) O. Sandmann, Ueber einige neue Reaktionen des Calciumkarbids und des Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. **15** (1902), 543.
[4]) H. Quantin, Compt. rend. **106** (1888), 1074.

ebensowenig wie ihre wässerigen Lösungen in der Wärme auf Tetrachlorkohlenstoff ein. (Vergl. Abschnitt I, C.)

Silicium. Silicium, Siliciumdioxyd, und Silikate. Nach Versuchen von Gore[1]) gelingt es nicht, durch Einwirkung von Silicium auf Tetrachlorkohlenstoff eine Halogenabscheidung herbeizuführen. Auch Silicium bei Gegenwart von reinem Gold und Wasser zersetzte den Tetrachlorkohlenstoff nicht.

Leitet man Tetrachlorkohlenstoffdämpfe bei Rotglut über Siliciumdioxyd (Kieselsäure), so findet nach übereinstimmenden Angaben von Watts und Bell, Demarçay, Quantin, Meyer und Wilkens keine Einwirkung statt. Quantin[2]) hat auch Tone unter denselben Umständen untersucht und fand, daß dieselben in der Rotglut durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe lebhaft angegriffen werden. Sind die Tone sehr reich an Kieselsäure, so geben sie nur Spuren von Chlorsilicium. Die Menge der Kieselsäure, welche in Chlorsilicium umgewandelt wird, ist umso bedeutender, je mehr Aluminiumoxyd der Ton enthält.

Die Kieselsäure widersteht daher in ihren Verbindungen der Einwirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe nicht so gut wie im freien Zustande; vielleicht tritt im ersten Falle eine Art katalytischen Vorganges ein.

Bor. Bor, Bortrioxyd und Borate. Nach Gore[3]) wirkt Bor auf Tetrachlorkohlenstoff nicht ein, und nach Meyer und Wilkens[4]) und Quantin[5]) wird Bortrioxyd in der Rotglut durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe nicht angegriffen. Die Borate dagegen verhalten sich, wie Quantins Versuche erkennen lassen, ganz anders (vergl. Siliciumdioxyd und Tone). Die unschmelzbaren Borate des Eisens und Aluminiums werden in der Rotglut durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff vollständig verflüchtigt, indem sie in die flüchtigen Chloride und in die bei Rotglut flüchtige Borsäure übergehen[6]).

---

[1]) Gore, Chem. News. **50** (1884), 124; Jahresb. Chem. **1884**, 366.

[2]) H. Quantin, Compt. rend. **106** (1888), 1074.

[3]) Gore, loc. cit.

[4]) Meyer und Wilkens, loc. cit.

[5]) H. Quantin, Compt. rend. **106** (1888), 1074.

[6]) Nach dem neuesten Chlorierungsverfahren von C. Matignon und F. Bourion (Ann. Chim. Phys. [8] **4** (1905), 127, mittels Chlorschwefels und Chlors geht bei Dunkelrotglut SiO_2 in $SiCl_4$ über; B_2O_3 widersteht aber auch dieser Chlorierung. — (Es wurden auch die Chloride von Al, Co, Ni, Fe, Cr, Pr, Nd, Sm, Vd u. s. w. auf diese Weise dargestellt.)

2. Verhalten gegen organische Agenzien.

(Teilweise unter gleichzeitiger Anwendung anorganischer Agenzien als Kondensationsmittel u. s. w.)

Acetylen und Aethylen. De Forcrand, der eine Reihe von gemischten Hydraten des Tetrachlorkohlenstoffes hergestellt hat, führt in einer gemeinschaftlich mit S. Thomas[1]) veröffentlichten Arbeit an, daß auch Acetylen bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Wasser ein gemischtes Hydrat bildet, dessen chemische Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist. Aehnlich verhält sich auch Aethylen gegen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser bei niedriger Temperatur.

Beim Erhitzen von Acetylen mit Tetrachlorkohlenstoff erfolgt, wie O. Sandmann[2]) dies näher beschreibt, Abscheidung von Kohlenstoff, der Gleichung

$$2\,C_2H_2 + CCl_4 = 5\,C + 4\,HCl$$

entsprechend. Daneben verläuft auch eine zweite Reaktion, indem das überschüssige Acetylen in seine Komponenten zerfällt. Aehnlich wirken auch andere Halogensubstitutionsprodukte[3]).

Benzol oder Homologe des Benzols und Aluminiumchlorid. Friedel und Crafts[4]) und E. und O. Fischer[5]) haben aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid[6]) durch Destillation des erhaltenen Reaktionsproduktes Triphenylmethan gewonnen.

---

[1]) De Forcrand und Sully Thomas, Ueber die Bildung gemischter Hydrate des Acetylens und einiger anderer Gase. Compt. rend. **125** (1897), 109.

[2]) O. Sandmann, Zeitschr. angew. Chem. **15** (1902), 543.

[3]) Ueber die Art und Weise der Durchführung der Versuche macht Sandmann in seiner ebengenannten Arbeit ausführliche Angaben.

[4]) Friedel und Crafts, Compt. rend. **84**, (1877), 1453.

[5]) E. u. O. Fischer, Ann. Chem. **194** (1878), 242. Jahresb. Chem. **1878**, 478.

[6]) Die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Synthese ist noch nicht völlig aufgeklärt (vergl. u. a. das Werk von Th. Posner, Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie, Leipzig, Veit u. Comp. 1903, S. 33). Aus dem Aluminiumchlorid und den Halogenalkylen entstehen wahrscheinlich zunächst metallorganische Verbindungen, die weiter mit den Kohlenwasserstoffen reagieren. Die Reaktion verläuft mit Polyhalogenverbindungen meist weniger glatt. Tetrachlorkohlenstoff liefert z. B. kein Tetraphenylmethan sondern, wie Gomberg nachgewiesen hat, Triphenylchlormethan.

Statt des Triphenylmethans erhielten Friedel und Crafts[1]), wenn das Rohprodukt, ehe es verarbeitet wurde, einige Zeit gestanden hatte Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3C.OH$[2]).

Reinigt man das nach Friedel und Crafts bezw. E. und O. Fischer erhaltene Reaktionsprodukt nur durch Umkristallisieren, so gelangt man, wie Gomberg[3]) gezeigt hat, zum Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3CCl$:

$$3C_6H_6 + CCl_4 = (C_6H_5)_3CCl + 3HCl.$$

Ein Teil Tetrachlorkohlenstoff und 3,5 Teile Benzol, beide sorgfältig getrocknet und fraktioniert, werden nach und nach mit 1,25 Teilen Aluminiumchlorid versetzt. Wenn die heftige Reaktion nachläßt, wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann unter Rühren auf Eis gegossen. Man schüttelt mit Benzol aus, wäscht die Benzollösung mit eiskalter verdünnter Salzsäure und dann mit Eiswasser, trocknet und konzentriert.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen der Arbeit von Gomberg veröffentlichten J. F. Norris und W. W. Sanders[4]) die Ergebnisse von Versuchen, welche unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aluminiumchlorid ebenfalls zum Triphenylchlormethan führten. Diesen gelang es außerdem, ein kristallinisches aluminiumhaltiges Zwischenprodukt zu isolieren. Norris und Sanders geben ebenfalls eine Vorschrift, nach welcher gute Ausbeuten an Triphenylchlormethan erhalten werden.

In jüngster Zeit hat J. Boeseken[5]) nachgewiesen, daß wenn man Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf überschüssiges Benzol einwirken läßt, in Uebereinstimmung mit dem

---

[1]) C. Friedel und J. M. Crafts, Ann. chim. phys. [6] **1** (1884), 449 bis 522; Jahresb. Chem. **1884**, 528. Vergl. auch Jahresb. Chem. **1874**, 443; **1877**, 320; **1879**, 372; **1880**, 455; **1882**, 371 u. 425.

[2]) Läßt man nach Friedel und Crafts 30 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von 200 g Benzol und 30 g Tetrachlorkohlenstoff rasch einwirken, fügt 7 ccm Wasser hinzu, läßt es eine Stunde stehen und versetzt allmählich mit einem Ueberschuß von Methylalkohol, so erhält man Triphenylkarbinolmethyläther $(C_6H_5)_3C.OCH_3$.

[3]) M. Gomberg, Journ. Amer. Chem. Soc. **22** (1900), 752; Ber. d. d. chem. Ges. **33** (1900), 3144; Chem. Zentralbl. **1900** II, 1275.

[4]) James F. Norris und Warren W. Sanders, Ueber Triphenylchlormethan. Amer. Chem. Journ. **25** (1901), 54; Chem. Zentralbl. **1901** I, 463.

[5]) J. Boeseken, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique **24** (1905), 1; Chem. Ztg. Rep. **29** (1905), 182.

oben Angeführten, drei Atome Chlor im Tetrachlorkohlenstoff substituiert werden. Ist dagegen der Tetrachlorkohlenstoff im Ueberschuß, so entsteht fast ausschließlich das Dichlorid des Benzophenons $(C_6H_5)_2CCl_2$. (Vergl. weiter unten die Arbeiten von Norris gemeinschaftlich mit Green bezw. Twieg.) Toluol liefert unter diesen Umständen leicht ein Dimethylbenzophenonchlorid $(C_6H_4CH_3)_2CCl_2$ (p.).

Bei der Einwirkung von m-Xylol auf Tetrachlorkohlenstoff tritt zum Teil eine Verharzung ein [1]).

Halogenderivate des Benzols und Aluminiumchlorid. J. F. Norris und E. H. Green [2]) haben zuerst darauf hingewiesen, daß der Reaktionsverlauf ein wesentlich anderer ist, wenn man statt Benzol dessen Halogenprodukte mit Tetrachlorkohlenstoff kondensiert, da in diesem Falle nur zwei Chloratome des Tetrachlorkohlenstoffes abgespalten werden, und Halogenderivate des Diphenylmethans resultieren, die sich in halogensubstituierte Benzophenone umwandeln lassen.

Monochlorbenzol reagiert mit Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von 4,4′-Dichlorbenzophenonchlorid. Die Ausbeuten sind gut und es werden keine harzigen Nebenprodukte gebildet.

Ferner reagiert Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auch mit zweifach halogensubstituierten Benzolderivaten. So z. B. erhält man aus Tetrachlorkohlenstoff, p-Dichlorbenzol und Aluminiumchlorid 2,5,2′,5′-Tetrachlorbenzophenonchlorid.

Versuche über die Einwirkung von Anisol [vergl. Fußnote [1])], Mesitylen, Dimethylanilin und Naphtalin auf Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid wurden in Angriff genommen.

Aus der Arbeit von Norris und Green ist somit zu entnehmen, daß bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Chlorbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht wie beim Benzol drei Chloratome des Tetrachlorkohlenstoffes, sondern nur zwei substituiert werden.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche von

---

[1]) Anisol wirkt auf Tetrachlorkohlenstoff nicht ein.

[2]) James F. Norris und Erik H. Green, Die Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Halogenderivaten des Benzols vermittels der Friedel-Craftsschen Reaktion. Amer. Chem. Journ. **26** (1901), 492: Chem. Zentralbl. **1902** I, 463. Es werden in dieser Mitteilung die Eigenschaften der hergestellten Produkte genau beschrieben.

J. F. Norris und W. C. Twieg[1]) angestellt und vor nicht langer Zeit veröffentlicht wurden, zeigten, daß das bei vermindertem Druck konstant siedende Reaktionsprodukt, welches bei Anwendung von Monochlorbenzol entsteht, nicht nur aus dem bereits genannten 4,4′-Dichlorbenzophenonchlorid, sondern aus einem Gemisch vom ebengenannten Chlorid mit einer isomeren Verbindung, die wahrscheinlich das 2,4′-Dichlorbenzophenonchlorid darstellt, besteht.

Monochlorbenzol und Natrium. J. Schmidlin[2]) erhielt, als er metallisches Natrium auf ein Gemisch von Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von viel Benzol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließ und nach beendigter allmählich lebhaft gewordener Reaktion das Produkt destillierte, an Stelle des erwarteten Tetraphenylmethans nur Diphenyl und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus dem Triphenylmethan und Hexaphenyläthan isoliert werden konnten. Intermediär dürfte sich Triphenylchlormethan gebildet haben, und die Reaktion daher in folgendem Sinne verlaufen sein:

$$3C_6H_5Cl + CCl_4 + 6Na = (C_6H_5)_3CCl + 6NaCl,$$
$$(C_6H_5)_3CCl + H_2 = (C_6H_5)_3CH + HCl$$
$$2(C_6H_5)_3CCl + Na_2 = (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3 + 2NaCl.$$

Alkohol und einige organische Lösungsmittel. Tetrachlorkohlenstoff löst sich in Alkohol (Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol etc.) und ist in jedem Verhältnisse mit demselben mischbar[3]).

Aehnlich dem Alkohol verhalten sich viele andere organische Lösungsmittel, z. B. Aethyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Terpentinöl, Petroleum etc. etc. In Glyzerin ist Tetrachlorkohlenstoff unlöslich[4]).

Alkohol und Kaliumhydroxyd (alkoholische Kalilauge). M. Berthelot[5]) wies nach, daß das Verhalten des Kaliumhydroxyds

---

[1]) James F. Norris und W. C. Twieg, Die Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorbenzol mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion. Amer. Chem. Journ. **30** (1903), 392; Chem. Zentralbl. **1904** I, 283.

[2]) Jules Schmidlin, Einwirkung von Natrium auf Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol; Bildung von Triphenylmethan und Hexaphenyläthan. Compt. rend. **137** (1903), 59. Chem. Zentralbl. **1903** II, 574.

[3]) Ueber die Löslichkeit des Tetrachlorkohlenstoffes in mit Wasser verdünntem Alkohol werde ich später berichten.

[4]) Vergl. Materialienkunde für den Kautschuktechniker. Gummi-Zeitung **18** (1903/04), 445.

[5]) M. Berthelot, Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf verschiedene Chlorverbindungen. Ann. Chem. Pharm. **109** (1859). **118**, übertragen aus Ann. chim. phys. [3] **54** (1858), 87.

gegen verschiedene Chlorsubstitutionsprodukte der Methanreihe, je nachdem das Kaliumhydroxyd in wässeriger oder in alkoholischer Lösung angewandt wird, verschieden ist, und beobachtete hierbei, daß bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge der Alkohol an der Reaktion teilnimmt.

So z. B. fand Berthelot, daß beim Erhitzen einer Mischung von alkoholischer Kalilauge und Chloroform bezw. Tetrachlorkohlenstoff[1]) im zugeschmolzenen Rohre bei 100° sich neben Ameisensäure bezw. im zweiten Falle Kohlensäure und anderen Produkten[2]) in beiden Fällen auch Aethylen bilden[3]). Andere Kohlenstoffchloride bilden Aethylen und Wasserstoff.

Bereits Regnault war die Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffes, sich gegen gewöhnliche und alkoholische Kalilauge verschieden zu verhalten bekannt gewesen[4]). Kolbe[5]) teilte dann mit, daß alkoholische Kalilauge erst nach längerer Zeit auf Tetrachlorkohlenstoff einwirkt, und daß sich hierbei Kaliumchlorid und Kaliumkarbonat bilden:

$$CCl_4 + 6\,KOH(+\,C_2H_5OH) = 4\,KCl + K_2CO_3 + 3\,H_2O.$$

Erst in neuester Zeit hat J. U. Nef[6]) den Reaktionsverlauf zwischen Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge in anderer Weise gedeutet. Nach diesem liefert Tetrachlorkohlenstoff (und auch die anderen Tetrahalogenmethane) bei der Umsetzung mit alkoholischem Kali nicht wie man annimmt Karbonat, sondern es

---

[1]) In dieser Arbeit der älteren Formel C_2Cl_4 entsprechend „Zweifach-Chlorkohlenstoff" bezeichnet.

[2]) Ueber die verschiedenen Produkte humusartiger Natur, die sich hier bilden, vergl. Originalarbeit.

[3]) Vergl. Hermann, Ann. Chem. Pharm. **95**, 211. (Verhalten von Bromoform gegen alkoholische Kalilauge.)

[4]) Das Verhalten der vier Halogensubstitutionsprodukte des Methans gegen Tetrachlorkohlenstoff schildert Regnault loc. cit. wie folgt: „Bei Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung liefern diese Produkte (CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4) keine Salzsäure; sie erleiden aber bei längerem Kochen damit eine völlige Zersetzung, indem der Sauerstoff des Kalis die Stelle des Chlors einnimmt, welches sich mit dem Kalium vereinigt; vorzugsweise ist dies mit dem Chloroform der Fall, welches sich in Ameisensäure umwandelt."

[5]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **54** (1845), 147.

[6]) J. U. Nef, Ann. Chem. **308** (1899), 327. Ref. R. Meyers Jahrb. d. Chem. **9** (1899), 141. — Ich beschäftige mich zur Zeit mit der Nachprüfung dieser Arbeit. Vergl. Abschnitt III.

entsteht in erster Linie Chloroform, welches weiter in Orthoameisensäureäther und Kohlenoxyd gespalten wird:

$$CCl_4 \rightarrow CHCl_3\ ^{1}) \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 \rightarrow CO.$$

Aceton und Kaliumhydroxyd. C. Willgerodt[2]) hat gelegentlich der Untersuchung des Acetonchloroforms gezeigt, daß auch Tetrachlorkohlenstoff in Acetonlösung mit Kaliumhydroxyd unter Entstehung eines kristallinischen Produktes reagiert.

Phenol. Der Tetrachlorkohlenstoff ist gegen Phenol indifferent und in flüssiger Karbolsäure leicht löslich.

Phenol und Alkalihydroxyd. Erhitzt man die Lösungen der Phenole in Alkalilaugen mit Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man nach K. Reimer und F. Tiemann[3]) Oxysäuren.

Aus Phenol und Tetrachlorkohlenstoff entsteht neben etwas Orthooxybenzoesäure (Salizylsäure) hauptsächlich Paraoxybenzoesäure:

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 4KOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 4KCl + 2H_2O.$$

Man kann sich die Reaktion als in mehreren Phasen verlaufend denken[4]). Zunächst werden die beiden Moleküle miteinander verbunden, indem ein Chloratom des Tetrachlorkohlenstoffes mit einem Wasserstoff des Benzolkernes abgespalten wird:

$$C_6H_5OH + Cl\,.\,C\,.\,Cl_3 + KOH = C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\CCl_3\end{matrix} + KCl + H_2O.$$

---

[1]) $CHCl_3 + 3KOH + 3C_2H_5OH = CH(OC_2H_5)_3 + 3KCl + 3H_2O$.

[2]) C. Willgerodt, Ber. d. d. chem. Ges. **14** (1881), 2451 spez. 2459; Jahresb. Chem. **1881**, 377.

[3]) K. Reimer und F. Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. **9** (1876), 1285. Beim Erhitzen der alkalischen Phenollösungen mit Chloroform entstehen nach Reimer (Ber. d. d. chem. Ges. **9** (1876), 623) Oxyaldehyde.

[4]) Nach Th. Posners Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie, Leipzig, Veit u. Comp. 1903, S. 361. Hier wird angeführt, daß man auch annehmen könnte, daß zunächst nur der Tetrachlorkohlenstoff mit dem Alkali (bei Gegenwart von Alkohol) unter Bildung von Kohlensäure reagiert:

$$CCl_4 + 4KOH = CO_2 + 4KCl + 2H_2O$$

und daß die Kohlensäure in statu nascendi im Sinne der Kolbeschen Synthese von Oxysäuren auf das Phenolkalium wirkt. — Nach den obigen Versuchsergebnissen von Nef dürfte diese Annahme ausgeschlossen sein.

Das entstehende Oxybenzotrichlorid wird dann weiter in das entsprechende Säurederivat umgesetzt [1]):

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CCl_3} + 3KOH = C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} + 3KCl + H_2O.$$

Die praktische Ausführung der Synthese wird so gehandhabt, daß man die nach der Gleichung

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 6KOH = C_6H_4{<}^{OK}_{COOK} + 4KCl + 2H_2O$$

berechnete Menge Phenol und Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser löst, die nötige Menge Tetrachlorkohlenstoff und die zur Herstellung einer homogenen Lösung nötige Menge Alkohol zufügt und im Druckgefäß auf 100 bis 140° erhitzt. Die Ausbeuten nach der Reimer-Tiemannschen Synthese sind wesentlich schlechter als bei der Kolbeschen Synthese $\left[C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4{}^{OH}_{COONa}\right]$; sie ist jedoch wie diese einer ziemlich großen Verallgemeinerung fähig.

Das Verhalten von Naphtolen wird an anderer Stelle (vergl. Abschnitt III) angedeutet werden.

Merkaptide. Im Tetrachlorkohlenstoff kann man nach Claesson [2]) alle vier Chloratome mit Merkaptidresten umsetzen, z. B.:

$$CCl_4 + 4C_2H_5SNa = C(C_2H_5S)_4 + 4NaCl.$$

Anilin. Nach A. W. Hoffmann [3]) reagieren Tetrachlorkohlenstoff und Anilin erst bei 170—180° aufeinander, wobei verschiedene aromatische Basen (Triphenylguanidin u. s. w.) entstehen. W. Schmitz-Dumont [4]) hat jedoch darauf hingewiesen, daß Anilin bei gewöhnlicher Temperatur bereits Chlor aus Tetrachlorkohlenstoff abspalten kann. So z. B. wurden aus einem Gemisch von Anilin und Tetrachlorkohlenstoff binnen 3 Tagen, nach dem Zusammenbringen dieser Flüssigkeiten lange farblose Nadeln von Anilinchlorhydrat, $C_6H_5NH_2 . HCl$, abgeschieden.

---

[1]) Bekanntlich liefert Benzotrichlorid beim Erhitzen mit Wasser (nach Jacobsen) Benzoesäure:

$$C_6H_5CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5COOH + 3HCl.$$

[2]) P. Claesson, Journ. f. prakt. Chem. [2] **15** (1877) 193 spez. 212. Vergl. auch S. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **10** (1877), 186.

[3]) A. W. Hofmann, Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques (Fortsetzung). IV Action du bichlorure de carbone sur l'aniline, Compt. rend. **47** (1858), 492. Jahresb. Chem. **1858**, 351.

[4]) W. Schmitz-Dumont, Chem. Ztg. **21** (1897), 487 u. 510.

Anilin, Alkohol und Kaliumhydroxyd. Tetrachlorkohlenstoff bildet mit Anilin und alkoholischer Kalilauge Isophenylcyanid (Phenylkarbylamin C_6H_5NC). Die Reaktion ist jedoch nicht charakteristisch für den Tetrachlorkohlenstoff, da Chloroform und einige andere organische Halogenderivate beim Behandeln mit Anilin und alkoholischer Kalilauge das obengenannte, am Geruch leicht zu erkennende Derivat liefern[1]).

Anilin und ein Oxydationsmittel. Beim Erhitzen von Anilin und Tetrachlorkohlenstoff mit Zinnchlorid, Arsensäure oder Quecksilbernitrat entstehen rote oder violette Farbstoffe[2]).

Phenylhydrazin. Wird Phenylhydrazin zu Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so scheiden sich, wie W. Schmitz-Dumont[3]) gezeigt hat, nach einiger Zeit, lange seidenglänzende Nadeln ab[4]), wobei in der Flüssigkeit Gasblasen, von dem sich entwickelnden Stickstoff herrührend, auftreten. Wird das Gemisch erwärmt, so scheiden sich die Nadeln zwar schneller ab, indessen untermengt mit perlmutterglänzenden Blättchen; manchmal treten diese sogar allein auf. Beide Körper sind in Wasser leicht löslich. Durch Umkristallisieren der Nadeln in Alkohol erhält man die perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Analyse der Nadeln ergab, daß dieselben ihrer Zusammensetzung nach der Formel $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot HCl$ entsprechen, während die Blättchen aus normalem Phenylhydrazinchlorhydrat ($C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl$) bestehen.

Das basische Chlorhydrat verflüchtigt sich schon bei 100° merklich; beim Erhitzen färben sich die Kristalle über 110° schwach

---

[1]) Hofmannsche Isonitrilreaktion auf primäre Amine der Fett- und aromatischen Reihe.

[2]) A. W. Hofmann, Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe. Compt. rend. **54** (1862), 428; Jahresb. Chem. **1862**, 347. Dinglers Polyt. Journ. **159** (1861), 392.

[3]) W. Schmitz-Dumont, Chem. Ztg. **21** (1897), 510.

[4]) Aus diesem Grunde ist das von Liebermann und Seyewetz [Journ. Soc. Chem. Ind. **3** (1884), 295; Zeitschr. anal. Chem. **26** (1887), 652] in Vorschlag gebrachte Verfahren zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes durch Ueberführung desselben mittels Phenylhydrazin in phenylsulfokarbazinsaures Phenylhydrazin und Wägen als solches, welches zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffes als Verunreinigung des Benzols in diesem verwendet werden kann, zum Nachweise des Schwefelkohlenstoffes als Verunreinigung des Tetrachlorkohlenstoffes nicht anwendbar.

gelblich, über 195° bräunlich und zersetzen sich völlig, ohne zu schmelzen.

Ketoxime. Aehnlich wie Wasser, Alkokol, Benzol, Aceton u. s. w. geht nach Petrenko-Kritschenko[1]) auch Tetrachlorkohlenstoff eine Verbindung mit Ketoximen ein.

Oxychinolin und Kaliumhydroxyd. Die Synthese der Oxychinolinkarbonsäuren (Ortho- und Para-) und deren Salze aus Ortho- bezw. Paraoxychinolin, Kaliumhydroxyd und Tetrachlorkohlenstoff, gelang E. Lippmann und F. Fleißner[2]).

Der Reaktionsverlauf entspricht folgender Gleichung:

$$C_9H_7NO + 6KOH + CCl_4 = C_9H_5N\begin{matrix}OK\\COOK\end{matrix} + 4KCl + 4H_2O.$$

Pyrrol. G. L. Ciamician und M. Dennstedt[3]) ließen Pyrrolkalium auf Tetrachlorkohlenstoff einwirken. Sie erhielten hierdurch ein Monochlorpyridin, welches mit dem aus Chloroform und Pyrrolkalium[4]) bereiteten sich völlig identisch erwies.

Triäthylphosphin. Der Tetrachlorkohlenstoff ist, wie wir gesehen haben, ein sehr beständiger Körper, zeigt sich gegen eine große Anzahl von Agenzien indifferent und reagiert größtenteils erst in Dampfform. Eine besondere Ausnahme bildet das Triäthylphosphin $P(C_2H_5)_3$, welches beim Zusammenbringen mit Tetrachlorkohlenstoff sofort heftig reagiert. (Vergl. diesen Abschnitt B. 1. „Jod".)

A. W. Hofmann[5]), der das diesbezügliche Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes untersucht hat, beschreibt dasselbe wie folgt:

„... En soumettant ce chlorure, corps si indifférent, qu'il n'est attaqué généralement qu'avec une difficulté extrême, à l'influence de la triéthylphosphine, j'ai observé avec étonnement une réaction des plus vives, accompagnée d'un développement de chaleur très considérable. Chaque goutte de triéthylphosphine versée dans le chlorure de carbone y produit un sifflement comme le fer rouge qu'on plonge dans l'eau. Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse des cristaux blancs ..."

---

[1]) Petrenko-Kritschenko, Ber. d. d. chem. Ges. **33** (1900), 744.

[2]) E. Lippmann und F. Fleißner, Ber. d. d. chem. Ges. (1886), 2467 und Monatsh. f. Chem. 8 (1887), 311. Es werden hier die Synthesen dieser Säuren und die Eigenschaften ihrer Salze ausführlich besprochen, Jahresb. Chem. **1886**, 1475 und **1887**, 2091.

[3]) G. L. Ciamician und M. Dennstedt, Gazz. chim. ital. **12** (1882), 154 u. 211; Ber. d. d. chem. Ges. **15** (1882), 1172 spez. 1179; Jahresb. Chem. **1882**, 482.

[4]) Dieselben, Jahresb. Chem. **1881**, 419.

[5]) A. W. Hofmann, Recherches sur les bases phosphorées. Compt. rend. **49** (1859), 928 (spez. 931).

Mit dem im zweiten Teile dieses Kapitels erwähnten ist allerdings noch nicht das in der Literatur beschriebene Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes gegen organische Agenzien, erschöpft. Diesbezügliches betreffend einige Ester, Amine u. s. w. wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen im Abschnitt IV. B. kurz erörtert. (Vergl. daselbst)[1]).

C. Physiologische Wirkungen.

Von verschiedener Seite wurde im Laufe der Zeit hervorgehoben, daß die physiologische Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes einer allgemeinen Verwendung desselben entgegenstehe, und ist diese, eigentlich noch völlig unentschiedene Frage insbesondere in letzterer Zeit aufgeworfen worden.

Nach einer mündlichen Privatmitteilung von C. F. Göhring an G. Freyß[2]) (1903), ist der Tetrachlorkohlenstoff z. B. zum Entfetten von Wolle u. s. w. aus hygienischen Gründen ungeeignet, da demselben anästhetisierende Eigenschaften zukommen, die denen des Chloroforms[3]) vergleichbar sind. Im Gegensatze zu Freyß bezw. Göhring stehen jedoch die nachher gemachten Angaben von L. L. Bianchini[4]) (1904), nach welchen die Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff nur eine geringe anästhetisierende Wirkung ausüben.

Bereits in dem im Jahre 1874 erschienenen „Grundriß der organischen Chemie" von Wöhler, IX. Auflage, herausgegeben von Fittig, wird, auf S. 26 desselben, gelegentlich der Beschreibung des Tetrachlorkohlenstoffes angeführt: „Tetrachlorkohlenstoff wirkt auf den Organismus ähnlich wie Chloroform." Die ersten wissenschaftlichen Versuche über die anästhetisierende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes dürften von Ch. Morel herrühren. Dieser[5]) berichtet in der

[1]) Bei der Verschiedenheit der in Untersuchung gezogenen organischen Verbindungen konnte eine der Einheitlichkeit besser entsprechende Bearbeitung nicht erfolgen.

[2]) G. Freyß, Mitteilung vom 14. Oktober 1903 der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen i. E. Konf. Ref. Chem. Ztg. **27** (1903), 1137.

[3]) Benzol soll in dieser Hinsicht noch gefährlicher für die Arbeiter sein, da es direkt toxische Wirkungen ausübt. Nach Göhring eignet sich am besten Petroleumbenzin, dessen Dämpfe von den Arbeitern ohne Gefahr eingeatmet werden können, während schon ein Gemisch von Benzol und Petroleumbenzin unbrauchbar ist.

[4]) L. L. Bianchini, Staz. sperim. agrar. ital. **37** (1904), 171—84. Chem. Zentralbl. 1904 II, 376.

[5]) Ch. Morel, Compt. rend. **84** (1877), 1460.

Sitzung vom 18. Juni 1877 der französischen Akademie der Wissenschaften über seine „Untersuchungen über Tetrachlorkohlenstoff und seine Anwendung als Anästheticum“ und faßt die in physiologischer Richtung erzielten Ergebnisse wie folgt zusammen[1]):

„Le tétrachlorure de carbone pur est un anesthésique parfait et plus énergique que le chloroforme; mais son action peut en être parfaitement réglée. Comme lui, il supprime momentanément la sensibilité générale et la motricité.

De nombreuses expériences m'ont permis de pouvoir suivre aussi exactement que possible les trois phases de l'anesthésie, c'est à dire: 1° la période d'excitation; 2° la période d'insensibilité; 3° la période de collapsus.

Les deux dernières sont identiques avec celles du chloroforme. La première, celle d'excitation, a paru dans quelques cas plus accentuée qu'avec ce dernier, et en cela ressemblerait davantage à l'excitation produite par l'éther.

Quoiqu'il en soit, je persiste à croire que ce produit est supérieur aux anesthésiques déjà connus.“

— — — — — — — — — — — — — — — — — — —

„On compte aujourd'hui (**1877**) plus de 200 cas de mort bien acérés par le chloroforme et l'éther. Ces tristes accidents arrivent sans que rien puisse les faire prévoir; au commencement, quelquefois au milieu d'une anesthésie, le coeur s'arrête ainsi que le jeu de la respiration, la face devient blême et livide, les yeux immobiles et ternes, enfin toute manifestation de la vie cesse: les efforts les plus energiques demeurent impuissants à rappeler le malade à la vie. Il est possible que tous ces accidents soient écartés par l'emploi du tétrachlorure de carbone dans les hôpitaux.“

Die einige Jahre später (1885) unternommenen Versuche über die Wirkung der Inhalationen der Chlorderivate des Methans, also auch des Tetrachlorkohlenstoffes, von J. Regnauld und Villejean[2]) führten teilweise zu ganz anderen Ergebnissen.

Diese Forscher führten Tierversuche durch und schließen bezüglich der Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes Folgendes:

1. De même que les trois autres dérivés chlorés du formène (CH_4), le tétrachlorure de carbone est susceptible de produire l'anesthésie ou l'analgésie.

2. L'inhalation de ce corps détermine des phénomènes intenses d'excitation et d'agitation, accompagnés de contractures alternant avec des mouvements cloniques et choreïques.

3. Les réflexes oculaires et tendineux persistent pendant toute la durée de ces phénomènes, alors que l'abolition de ces réflexes est, après la dilatation pupillaire, un des premiers et plus constants symptômes de l'anesthésie

---

[1]) Ich führe dieselben hier mit Absicht ihrem genauen Wortlaute nach an, um sie den folgenden von Regnauld und Villejean gegenüberstellen zu können.

[2]) J. Regnauld und Villejean, Compt. rend. **100** (1885), 1146.

par le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène et le chloroforme.

4. Dans tous les cas où l'inhalation du tétrachlorure est continuée avec insistance, au moment précis où les réflexes oculaires disparaissent, une syncope cardiaque irrémédiable (respiration artificielle, courants faradiques) presque foudroyante se produit et tue l'animal. Si, ce qui est probable, le tétrachlorure de carbone agit sur l'homme comme sur les animaux, il doit être considéré comme un toxique des plus redoutables.

Im Vergleiche mit den Wirkungen von Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform kommen Regnauld und Villejean zu folgenden — etwas gekürzt wiedergegebenen — Resultaten:

„La substitution de 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à l'hydrogène dans le groupe CH_4 fait naître le pouvoir analgésique dans les quatre dérivés chlorés (confirmation d'un fait connu, l'aide de produits purs).

Contrairement à l'opinion généralement reçue, les propriétés anesthésiques ne croissent pas d'une façon progressive avec ces substitutions. Les dérivés chlorés du formène manifestent une rémarquable discontinuité et appartiennent à deux types.

Type chloroforme CH_3Cl et $CHCl_3$.

Type perchlorure de carbone CH_2Cl_2 et CCl_4.

Le premier type est relativement inoffensif, le second type comprend deux agents extrêmement dangereux."

Wenn auch die Ergebnisse der von Morel bezw. von Regnauld und Villejean angestellten Versuche ganz anderem Zwecke als dem hier gemeinten dienen sollten, so hielt ich es doch für angezeigt, dieselben hier anzuführen, um erstens in dieser Richtung einige Anhaltspunkte zu bieten, und ferner damit bei eventuellen weiteren diesbezüglichen Versuchen, auch diese Arbeiten in Betracht gezogen werden.

Nach E. Schmidt[1]) ist der Tetrachlorkohlenstoff besonders von englischen Aerzten als Anästheticum empfohlen worden, jedoch als solcher kaum zur Anwendung gelangt.

v. Schwartz äußert sich in seinem „Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe und Betriebsanlagen, 1902" auf S. 284 bezüglich der physiologischen Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes in ähnlichem Sinne wie Göhring (1903). Er sagt hierüber:

„Dieser vorzügliche Stoff, der geeignet ist, die großen Benzingefahren zu beseitigen, hat leider den Fehler, auf die Menschen wie

[1]) E. Schmidt, Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1896, Bd. II, S. 148. — Vergl. auch die Angaben von Merck bezw. Brestowsky Abschnitt IV B.

Chloroform zu wirken; es muß deshalb nach der hygienischen Seite hin hierauf Rücksicht genommen werden."

A. Haller hat in seinem a. a. O. genannten Werke (1903) bemerkt, daß der Tetrachlorkohlenstoff viel weniger schädlich sei als Benzin, Schwefelkohlenstoff u. s. w., und hebt besonders hervor, daß seine Anwendung als Vertilgungsmittel für Getreidewürmer der sonst üblichen des Schwefelkohlenstoffes vorzuziehen sei, da die Anwendung des letzteren für diesen Zweck mit großer Gefahr verbunden ist[1]).

Wie an anderer Stelle erwähnt wurde, hat bereits Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts der Tetrachlorkohlenstoff die Aufmerksamkeit vieler technischer Fachkreise auf sich gelenkt, und rühren auch von jenem Zeitpunkte einige Angaben über die diesbezüglichen Eigenschaften des Tetrachlorkohlenstoffes her.

Ich möchte jedoch hier besonders nur die von Ferd. Fischer[2]) bei Gelegenheit des Referates eines Vortrages von Philipp „über Tetrachlorkohlenstoff" in seinen „Jahresberichten für chemische Technologie" gemachte Anmerkung, welche lautet: „Manche Arbeiter finden den Geruch des Tetrachlorkohlenstoffes noch unerträglicher als den des Schwefelkohlenstoffes", verzeichnen.

Schon bei ununterbrochener Durchführung von Laboratoriumsversuchen — innerhalb einiger Stunden — mit Tetrachlorkohlenstoff (z. B. bei Anwendung desselben für qualitative Reaktionen u. s. w.) kann man die Beobachtung machen, daß sein Geruch viel längere Zeit als der von Chloroform u. s. w. anhaftet. Irgendwelche unangenehme Folgen zeigen sich jedoch, auch bei tagelangem Arbeiten, nicht.

Da der Tetrachlorkohlenstoff in neuerer Zeit sowohl im Laboratorium wie auch im Betrieb größtenteils zu Extraktionszwecken dienen soll, so kommt bei gutgeleitetem Gange des Versuchs bezw. der Operation, da wie dort seine anästhetisierende Eigenschaft in seinem wichtigsten Anwendungsbereiche kaum in Betracht. Um nicht bezüglich seiner Verwendung weiter vorzugreifen, wird eine sehr triftige Bemerkung von G. Bornemann erst im Ab-

---

[1]) Vergl. auch Hofmann, „Bekämpfung tierischer Schädlinge insbesondere des Kornkäfers". Bierbrauer **1901**, 558.

[2]) Ferd. Fischer, Fischers Jahresb. f. Chem. Technol. **1891**, 521. Ich möchte hier noch besonders aufmerksam machen, daß die im Jahresbericht **1891** zitierte Arbeit irrtümlich in diesem Jahresbericht referiert wurde, da der Vortrag von Philipp erst im Jahre 1892 stattfand. Die dort gemachte Literaturangabe des Originals, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 37, ist demgemäß richtig Zeitschr. f. angew. Chem. **1892**, 37.

schnitte IV zitiert werden. (Vergl. dort auch die Mitteilungen von Plieninger.)

Mitteilungen aus der Praxis über herbeigeführte Unfälle durch Tetrachlorkohlenstoff sind bisher in viel zu geringer Anzahl bekannt geworden, um aus denselben eine allgemeine Schlußfolgerung ziehen zu können, inwieweit die anästhetisierende Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffes seiner Verwendung hinderlich ist, und es dürfte beim Arbeiten mit der gebotenen Vorsicht vielen Verwendungsarten des Tetrachlorkohlenstoffes, insbesondere jener als Extraktionsmittel, in dieser Richtung nichts im Wege stehen [1]).

III. Abschnitt.

Untersuchung.

Wie bereits einleitend erwähnt wurde, ist der Tetrachlorkohlenstoff heute relativ noch wenig in Verwendung, und dies rechtfertigt die vorliegenden spärlichen Angaben über die chemische und chemisch-technische Analyse des Tetrachlorkohlenstoffes im Vergleich zu denen in der periodischen Literatur in großer Anzahl vorliegenden Arbeiten, welche sich mit Untersuchung der gebräuchlichen Lösungsmittel beschäftigen.

Ich habe einiges aus dem bei der Untersuchung anderer Lösungsmittel oder sonst Angewendeten — mutatis mutandis — auf den Tetrachlorkohlenstoff bezogen und werde, allerdings mit Vorbehalt, die Anwendung dieser Reaktionen empfehlen.

Es braucht wohl kaum besonders hervorgehoben werden, daß auch hier wie bei vielen anderen organischen bei ihrer Siedetemperatur beständigen Flüssigkeiten eine quantitative Reinheitsprüfung durch Bestimmung des Siedepunktes, wie auch durch Ausführung einer fraktionierten Destillation vorgenommen werden kann [2]).

---

[1]) Der Vollständigkeit halber sei noch am Schlusse dieses Kapitels auf die Arbeit von Fr. Boillat, Journ. f. prakt. Chem. [2] **25** (1882), 300 (Wirkung auf die Entwicklung der Spaltpilzkeime), und auf diejenige von A. Kast, Zeitschr. physiol. Chem. **11** (1887), 277 (Untersuchungen über das Schicksal einiger organischen Chlorverbindungen im Organismus) hingewiesen.

[2]) Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs 46° (750,8), des Chloroforms 62° (750,8) und des Chlorschwefels (S_2Cl_2) 137°.

Bezüglich des qualitativen Nachweises des Tetrachlorkohlenstoffes — vorausgesetzt, daß derselbe allein, in reinem Zustande vorliegt — dürfte wohl für jedermann, der längere Zeit mit demselben gearbeitet hat, sein spezifischer Geruch schon maßgebend sein, da derselbe sich ja doch von dem des Chloroforms unterscheidet, obwohl allgemein (und auch hier) die Angabe gemacht wird, daß derselbe einen „chloroformähnlichen" Geruch besitze.

Als qualitatives Reagens für reinen Tetrachlorkohlenstoff und zur Unterscheidung desselben vom Chloroform möchte ich vorläufig Holzteerpech empfehlen.

Gelegentlich einer größeren Untersuchung über die Unterscheidung der „Asphalte" (natürlicher und künstlicher), die ich zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn Professor Ed. Donath ausführte[1]), zeigte sich, daß Holzteerpech entgegengesetzt allen anderen Asphaltsorten (Steinkohlenteer-, Braunkohlenteer-, Petrol-, Stearin-, Wollpech und Naturasphalt) mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, demselben keine Färbung verleiht, und nur wenn das Holzteerpech in sehr fein gepulvertem Zustande hinzugefügt, oder die Reaktion bei ungefähr 30° C. im Wasserbade vorgenommen oder endlich das Gemisch sehr lange Zeit stehen gelassen wurde, trat eine schwache Gelbfärbung des Tetrachlorkohlenstoffes auf[2]).

Es war natürlich sehr naheliegend, auch das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen Holzteerpech zu prüfen, um eventuell auf leichte Weise im Handelstetrachlorkohlenstoff „Schwefelkohlenstoff" nachzuweisen. Das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen Holzteerpech erwies sich jedoch als dem des Tetrachlorkohlenstoffes ähnlich.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß man Holzteerpech zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Handelstetrachlorkohlenstoff benützt, wenn man dasselbe zunächst mit reinstem Tetrachlorkohlenstoff einige Male bei 30 bis 40° behandelt, bis der Tetrachlorkohlenstoff

---

[1]) Ed. Donath und B. M. Margosches, Chem. Ind. **27** (1904), 220. B. M. Margosches, Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie **12** (1905), 5.

[2]) Da Holzteerpech nicht zu den gewöhnlichen Laboratoriumsreagenzien gehört, wurde zunächst davon Abstand genommen dasselbe für qualitative Zwecke vorzuschlagen. Von dieser Absicht bin ich später abgekommen, da ich gefunden hatte, daß Allen (Arch. d. Pharm. [3 R.] **18** (1882), 394, Konf. Vortmann, Organische Analyse 1891 S. 85) zur Unterscheidung von Petroläther und Benzol ebenfalls einen künstlichen Asphalt vorgeschlagen hatte.

farblos bleibt und mit diesem Produkt die qualitative Reaktion ausführt[1]). Sukzessive Extraktionen ergaben nämlich, daß der in Schwefelkohlenstoff lösliche und denselben färbende Anteil größtenteils nach der Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff zurückbleibt. Die Reaktion ist empfindlich und kann daher die Färbung keinen quantitativen Anhaltspunkt für den Gehalt an Schwefelkohlenstoff liefern.

Chloroform färbt sich sofort intensiv bei Hinzufügung von Holzteerpech und könnte somit dasselbe in Zweifelfällen vom Tetrachlorkohlenstoff auf diese Weise leicht unterschieden werden können[2]), wenn man eine Farbenreaktion (an Stelle der im Abschnitt II A beschriebenen Alkalilaugenreaktion) anwenden will.

Es ist einleuchtend, daß der wichtigere Fall, der Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff in Chloroform, welcher vielleicht zu einem späteren Zeitpunkte aktuelles Interesse besitzen könnte, unter Anwendung von Holzteerpech nicht möglich ist.

Robineau und Rollin[3]) benützen zum Nachweise von Tetrachlorkohlenstoff im Chloroform des Handels die Unangreifbarkeit dieses Körpers (CCl_4) durch Natriumkarbonat, sowie den Umstand, daß sich Chloroform in Wasser, das mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt ist, auflöst, während eine Beimengung von Tetrachlorkohlenstoff ungelöst zurückbleibt.

Die Versuche sind folgendermaßen durchzuführen:

1. Ein Kubikzentimeter des zu prüfenden Chloroforms wird mit 10 ccm Soda (36° Be) und 10 ccm Wasser 7 bis 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Auftreten von öligen Tropfen deutet auf Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff hin. (Empfindlichkeit der Probe: 1% CCl_4 im $CHCl_3$).

2. In einem Kolben werden 400 ccm wässeriger gesättigter Lösung von Tetrachlorkohlenstoff mit einem Kubikzentimeter des zu untersuchenden Chloroforms durchgeschüttelt. Enthält das Chloroform Tetrachlorkohlenstoff, so ist die Flüssigkeit nach dem Schütteln trübe. (Empfindlichkeit: 0,1% CCl_4 im $CHCl_3$).

---

[1]) Ein ähnlicher Vorschlag wurde z. B. im Jahre 1896 von Holde zur Unterscheidung von Petroleumbenzin und Benzol mittels reinen Asphaltes (aus Mineralölen) gemacht. Vergl. D. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel. Berlin, J. Springer 1897, S. 185, Fußnote 1.

[2]) Es muß noch bemerkt werden, daß nach meinen Beobachtungen (vergl. loc. cit.) Petroläther verschiedenen Siedepunktes durch Holzteerpech ebenfalls nicht gefärbt wird.

[3]) Robineau und Rollin, Monit. scient. [4] **1** (1894), 341; Jahresb. Chem. **1894**, 762.

Zu den besonderen Verunreinigungen des Handelstetrachlorkohlenstoffes gehören Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefelprodukte.

Der qualitative Nachweis des Schwefelkohlenstoffes kann entweder nach der Xanthogenatmethode oder nach der von Schmitz-Dumont für quantitative Zwecke empfohlenen Methode (s. u.) vorgenommen werden.

Die Xanthogenatmethode wird ausgeführt durch Zusatz von Kalilauge und Alkohol zu dem fraglichen Produkt.

Zum Nachweis von chlorschwefelhaltigen Produkten muß der in der organischen Analyse übliche Weg eingeschlagen werden. Am empfehlenswertesten ist Durchführung einer fraktionierten Destillation.

Ein reiner Tetrachlorkohlenstoff des Handels muß sich ohne Rückstand verflüchtigen, ein spezifisches Gewicht von 1,60 bei 15° C., einen Siedepunkt bei 76° C., und neutrale Reaktion zeigen; mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt färbe er diese nicht gelb oder bräunlich (Abwesenheit fremder Halogenverbindungen), mit Silbernitrat geschüttelt entstehe keine weißliche Trübung (Abwesenheit von HCl), beim Schütteln mit Jodkaliumlösung trete keine Violettfärbung (Abwesenheit freien Chlors) ein[1]). Auch auf das Verhalten gegen Alkalilauge ist zu prüfen.

Die Prüfung des reinen Tetrachlorkohlenstoffes auf einen Wassergehalt könnte vielleicht ähnlich, wie dies D. Vitali[2]) für Aether und Chloroform empfohlen hat, mit Calciumkarbid vorgenommen werden. Durch die Bildung von Acetylen ist der Nachweis der Anwesenheit von Wasser erbracht. Das Acetylen wird zur genaueren Identifizierung desselben nicht organoleptisch, sondern durch Einleiten in eine ammoniakalische Silbernitratlösung nachgewiesen. Auf eine andere Methode, von J. C. Huxley Brooks[3]) zum Nachweise von Wasser in Aether und Chloroform sei nur verwiesen, da mir dieselbe umständlich erscheint.

Ich möchte bemerken, daß ich mich zur Zeit mit dem Studium des Verhaltens verschiedener gebräuchlicher Lösungsmittel gegen verschiedene Agenzien beschäftige, und glaube bald in der Lage zu sein, darüber zu berichten. Insbesondere scheint die von

---

[1]) Gummi Zeitung **18** (1903/4), 445.

[2]) Dioscoride Vitali, Boll. chim. farm. **37** (1898), 257.

[3]) J. C. Huxley Brooks, Pharm. Zentralhalle **39** (1898), 509. Chem. Zentralbl. **1898** II, 510.

Lustgarten mittels α- bezw. β-Naphtol, Kalilauge und Alkohol für den Nachweis von Chloroform beschriebene Reaktion, mit Schwefelkohlenstoff bezw. Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, sowohl in praktischer wie auch in theoretischer Beziehung zu interessanten Ergebnissen zu führen. Vielleicht gelingt es auch auf diese Weise, das von Naef beschriebene Verhalten von Tetrachlorkohlenstoff gegen alkoholische Kalilauge, welches Ergebnis im Gegensatze zu dem bisher bekannten steht, einer indirekten Nachprüfung zu unterziehen. Auch das Verhalten gegen Fehlingsche Lösung etc. ist in den Kreis der Untersuchung einbezogen worden.

Quantitative Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Handelstetrachlorkohlenstoff. W. Schmitz-Dumont[1]) hat einige der in Vorschlag gebrachten Verfahren zur exakten Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes einer kritischen Studie unterzogen und dieselben insbesondere auf ihre Verwendbarkeit zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in Alkohol bezw. Tetrachlorkohlenstoff geprüft. Aus dieser interessanten Arbeit soll hier einiges mitgeteilt werden.

Am aussichtsreichsten erschienen nach Schmitz-Dumont für den vorliegenden Zweck zunächst diejenigen Methoden, welche sich auf die Ueberführung des Schwefelkohlenstoffes in Xanthogensäure gründen. Versuche, die Genauigkeit dieser Methode für kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff durch direkte Oxydation der resultierenden Xanthogenatlösung zu Schwefelsäure zu erhöhen, führten zur Anwendung von Kaliumpermanganat als geeignetem Oxydationsmittel. Versuchte man jedoch, analog den praktisch vorliegenden Verhältnissen, geringe und größere Mengen von Schwefelkohlenstoff in absoluten Alkohol durch Erwärmen mit überschüssigem KOH in xanthogensaures Kali umzusetzen, so zeigte sich, daß diese Umwandlung keine vollständige war. Dieselbe wird aber quantitativ, wenn man den schwefelkohlenstoffhaltigen Alkohol in eine Lösung von Bleiacetat in 90 %igem Alkohol, welcher mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge versetzt ist, eingießt. Der Schwefel scheidet sich dann quantitativ als Bleisulfid ab. Dieses wurde mit Bromsalpetersäure in Bleisulfat übergeführt und die Natriumacetatlösung des letzteren mit Baryumchlorid gefällt. Das Verfahren kann auch zur Bestimmung des Schwefel-

[1]) W. Schmitz-Dumont, Ueber die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff etc. Ueber Reinigung des käuflichen Tetrachlorkohlenstoffes und über eine Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffes. Chem. Ztg. **21** (1897), 487 und 510.

kohlenstoffes in Tetrachlorkohlenstoff benutzt werden, falls man zunächst letzteren mit Alkohol versetzt. Das Resultat fällt ein wenig zu niedrig aus.

Schmitz-Dumont hat diese spezielle Anwendung des eben beschriebenen Verfahrens nicht näher untersucht, da gleichzeitig von ihm vorgenommene Versuche mit anderen Reagenzien einen schnelleren Weg zur quantitativen Ermittlung von Schwefelkohlenstoff eröffnet hatten.

Analog einem von E. Herzog eingeschlagenen Wege zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff durch Ueberführung des Schwefelkohlenstoffes in Bleisulfid und Bleirhodanid durch Einwirkung von Bleizuckerlösung und mit Ammoniak gesättigtem Alkohol, wendet Schmitz-Dumont zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes an Stelle des Bleisalzes ein Silbersalz und an Stelle des Ammoniaks Anilin mit gutem Erfolge an.

Die bei der quantitativen Fällung des Schwefelkohlenstoffes sich abspielenden Reaktionen werden durch folgendes Schema wiedergegeben:

$$CS_2 + 2C_6H_5NH_2 = CS(C_6H_5NH)_2 + H_2S,$$
$$H_2S + Ag_2O = \mathbf{Ag_2S} + H_2O,$$
$$CS(C_6H_5NH)_2 + Ag_2O = \mathbf{Ag_2S} + CO(C_6H_5NH)_2.$$

Das abgeschiedene Silbersulfid enthält stets infolge der reduzierenden Wirkung des Anilins Silber beigemischt.

Die von Schmitz-Dumont zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in Alkohol bezw. Tetrachlorkohlenstoff gegebene Vorschrift lautet:

10 ccm der in Betracht kommenden Schwefelkohlenstofflösung werden mit 50 ccm 5 %iger alkoholischer Silbernitratlösung und 5 ccm Anilin eine halbe Stunde auf 50—60° erhitzt[1]).

Das hierbei entstehende, sich schnell absetzende Silbersulfid, welches, wie bereits erwähnt, etwas metallisches Silber enthält, wird auf einem Asbestfilter abgesaugt, mit Alkohol und zur schnelleren Trocknung noch mit etwas Aether gewaschen und dann mit ungefähr der zehnfachen Menge eines Gemisches von Natriumkarbonat und Kaliumnitrat (1 : 2) im Platintiegel zum Schmelzen erhitzt. Die Oxydation des Silbersulfides vollzieht sich in wenigen Minuten.

[1]) Es ist noch zu bemerken, daß bei der Vornahme der Bestimmung in Tetrachlorkohlenstofflösungen ein weiterer Zusatz von ungefähr 25 ccm Alkohol erforderlich ist.

Die Schmelze wird unter Zusatz von Salpetersäure mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, verdünnt und mit Baryumnitrat gefällt.

Es soll noch besonders bemerkt werden, daß das alkoholische Filtrat beim weiteren Erhitzen metallisches Silber abscheidet, welches jedoch, wie mannigfache Versuche zeigten, völlig schwefelfrei ist.

Dieses Verfahren, welches von Schmitz-Dumont zunächst zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in Alkohol ausgearbeitet wurde, erwies sich nachher auch als exakt für die Bestimmung des ersteren im Tetrachlorkohlenstoff.

Blinde Versuche mit schwefelkohlenstofffreiem Tetrachlorkohlenstoff gaben beim Versetzen derselben mit Silberlösung und Anilin einen schwefelfreien geringen Niederschlag von Silber und Silberchlorid. Letzteres ist durch Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffes entstanden.

In allen aus dem Handel als „rein" bezogenen Tetrachlorkohlenstoffproben wurde nach dieser Methode von Schmitz-Dumont ein Gehalt von Schwefelkohlenstoff bis zu 4% gefunden. Es ist wohl hier darauf hinzuweisen, daß diese Ergebnisse aus dem Jahre 1897 stammen; seither ist der Gehalt der in den Handel als „rein" kommenden Proben ein viel geringerer, worauf bereits im Abschnitte I hingewiesen wurde.

Bei Ausführung der Bestimmung an Präparaten, deren Schwefelkohlenstoffgehalt nicht ungefähr bekannt ist, wird zunächst die Vornahme einer vorläufigen Probe einer „sukzessiven Fällung" und dann auf Grund dieser erst einer vollständigen „direkten Fällung" empfohlen. Wesentliche Verluste an Schwefelkohlenstoff treten bei der „sukzessiven Fällung" nicht auf.

* * *

F. D. Brown[1]) untersuchte das Volumen von verschiedenen Flüssigkeitsgemischen und beobachtete ähnlich wie Bussy und Buignet sehr häufig beim Mischen zweier Flüssigkeiten eine Volumveränderung. Die Resultate der Arbeit, die sich auf Gemische von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelkohlenstoff bezw. Benzol oder Toluol beziehen, wurden in den nachfolgenden Tabellen wieder-

[1]) F. D. Brown, Chem. Soc. Journ. **39** (1881), 202; Jahresb. Chem. **1881**, 37. — Ueber die Arbeit von Bussy und Buignet vergl. ebenfalls Jahresb. Chem. **1881**, 37.

gegeben, da, mit Rücksicht auf die eventuelle Verwendbarkeit von Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit anderen Lösungsmitteln, diese Daten von einigem Nutzen sein können [1]).

Mischung	Gewicht des CCl_4	Gewicht des CS_2	Proz. von CCl_4 im Mol.	Beobachtetes spez. Gewicht	Beobachtungstemperatur	Spez. Gewicht korr. auf 20°	Berechnetes spez. Gewicht	Quotient aus dem berechn. durch das wahre spez. Gewicht
I	15,606	70,570	9,840	1,31272	19,98	1,31269	1,31527	1,00197
II	15,538	31,709	19,474	1,35433	19,98	1,35430	1,35857	1,00315
III	23,757	27,782	29,676	1,39435	19,97	1,39430	1,39976	1,00391
IV	31,810	23,573	39,974	1,43117	19,91	1,43102	1,43718	1,00430
V	31,686	15,652	49,976	1,46426	19,91	1,46410	1,47009	1,00409
VI	32,025	10,910	59,161	1,49223	19,96	1,49216	1,49773	1,00373
VII	31,852	6,808	69,779	1,52219	20,07	1,52232	1,52698	1,00306
VIII	63,315	7,699	80,231	1,55012	19,96	1,55005	1,55331	1,00210
IX	71,168	4,577	88,471	1,57057	20,00	1,57057	1,57253	1,00125

Der angewandte CCl_4 zeigte spez. Gew. 1,59742 bei 20°.
Der angewandte CS_2 zeigte spez. Gew. 1,26583 bei 20°.

Die Korrektur c für die siebente Kolonne wurde nach der Formel

$$c = d \,.\, D \,.\, 0{,}000012$$

berechnet, in welcher d Hundertstelsgrade darstellt von 20° an (negativ unterhalb und positiv oberhalb), D beobachtetes spezifisches Gewicht und 0,000012 den Ausdehnungskoeffizienten für Schwefelkohlenstoff sowie Tetrachlorkohlenstoff bedeutet, welcher bei 20° für beide Körper ungefähr gleich ist.

Die Ausdehnung des Volumens für je einen Zuwachs von 10% Tetrachlorkohlenstoff ist in der folgenden Tabelle angeführt:

Proz. CCl_4	Ausdehnung	Proz. CCl_4	Ausdehnung
10	0,00197	60	0,00367
20	0,00320	70	0,00302

[1]) Ich bin mir wohl bewußt, daß die hier angeführten Daten, aus den 80er Jahren entstammend, unseren heutigen Ansprüchen an Genauigkeit nicht ganz entsprechen werden. Als Anhaltspunkte könnten dieselben im Eventualfalle doch dienen.

Proz. CCl_4	Ausdehnung	Proz. CCl_4	Ausdehnung
30	0,00395	80	0,00212
40	0,00429	90	0,00111
50	0,00410	100	0,00000

Mischung	Gewicht des CCl_4	Gewicht des C_6H_6	Proz. von CCl_4 im Mol.	Beobachtetes spez. Gewicht	Beobachtungstemperatur	Spez. Gewicht korr. auf 20°	Berechnetes spez. Gewicht	Quotient aus dem berechn. durch das wahre spez. Gewicht
I	15,223	73,546	9,489	0,95388	20,00	0,95388	0,95380	0,999918
II	15,469	32,412	19,467	1,02983	20,00	1,02983	1,02971	0,999880
III	23,635	28,726	29,415	1,10433	19,96	1,10429	1,10408	0,999813
IV	31,734	24,653	39,563	1,17829	19,96	1,17825	1,17796	0,999751
V	32,035	16,502	49,578	1,25117	20,03	1,25120	1,25101	0,999845
VI	31,439	10,951	59,252	1,32001	20,03	1,32004	1,31974	0,999770
VII	47,595	10,438	69,784	1,39363	20,00	1,39363	1,39331	0,999770
VIII	63,108	8,173	79,637	1,46116	20,00	1,46116	1,46099	0,999881
IX	110,785	6,286	89,926	1,53066	19,96	1,53059	1,53049	0,999934

Der angewandte CCl_4 zeigte spez. Gew. 1,59742 bei 20°.
Das angewandte C_6H_6 zeigte spez. Gew. 0,88038 bei 20°.

Die Korrektur c für die siebente Kolonne wurde nach der Formel

$$c = d \,.\, D \,.\, 0{,}000011$$

(in welcher d Hundertstelsgrade darstellt, siehe oben) berechnet.

Die Kontraktionen für den Zuwachs von je 10% Tetrachlorkohlenstoff sind die folgenden:

Proz. CCl_4	Kontraktion	Proz. CCl_4	Kontraktion
10	0,00010	60	0,00021
20	0,00014	70	0,00020
30	0,00020	80	0,00013
40	0,00024	90	0,00008
50	0,00022	100	0,00000

Mit den Ergebnissen der Versuche der Tetrachlorkohlenstoff-Benzolmischungen hat Brown ferner solche mit Tetrachlorkohlenstoff-Toluolgemischen verglichen, wobei sich gezeigt hatte, daß chemisch verwandte Mischungen ähnliche Volumänderungen zeigen können.

Mischung	Gewicht des CCl_4	Gewicht des $C_6H_5.CH_3$	Proz. von CCl_4 im Mol.	Beobachtetes spez. Gewicht	Beobachtungstemperatur	Korr. spez. Gewicht	Berechnetes spez. Gewicht	Quotient aus dem berechn. durch das wahre spez. Gewicht
I	9,922	23,592	20,080	1,00260	20,04	1,00265	1,00256	0,99991
II	12,894	18,173	29,769	1,07007	20,05	1,07013	1,06988	0,99976
III	17,618	15,897	39,834	1,14124	20,05	1,14130	1,14113	0,99985
IV	25,798	15,748	49,460	1,21054	20,27	1,21090	1,21055	0,99971
V	23,873	12,987	52,339	1,23176	20,20	1,23203	1,23156	0,99962
VI	25,414	10,351	59,406	1,28404	20,27	1,28442	1,28277	0,99872
VII	51,046	7,963	79,294	1,43416	20,20	1,43447	1,43408	0,99973

Der angewandte CCl_4 zeigte Siedepunkt 76,45—76,60° und spez. Gew. 1,59712 bei 20°.

Das angewandte $C_6H_5 . CH_3$ zeigte Siedepunkt 110,9—111,2° und spez. Gew. 0,86684 bei 20°.

In Fortsetzung seiner Versuche über die Destillation mischbarer Flüssigkeiten[1]), hat F. D. Brown[2]) auch die Erscheinungen der Destillation von Gemischen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff untersucht.

Da beim Mischen dieser zwei Flüssigkeiten, wie bereits oben erwähnt wurde, eine Ausdehnung eintritt, so sind zunächst in der folgenden Tabelle die betreffenden spezifischen Gewichte der Mischungen mit aufsteigendem Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff neben den auf die Weise berechneten gegeben, daß Raumausdehnung gleich Null gesetzt wird.

Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.
[Nach Brown.]

Proz. in Mol. CCl_4	Vol. der Mischung, wenn die Summe der Vol. = 1 ist	Spezifisches Gewicht	
		beobachtetes	berechnetes
0	1,00000	1,26575	1,26575
5	1,00109	1,29019	1,29159
10	1,00197	1,31334	1,31593

[1]) Näheres vergl. F. D. Brown, Jahresb. Chem. **1879**, 62.

[2]) F. D. Brown, Chem. Soc. Journ. **39** (1881), 304; Jahresb. Chem. **1881**, 378.

Proz. in Mol CCl_4	Vol. der Mischung, wenn die Summe der Vol. = 1 ist	Spezifisches Gewicht	
		beobachtetes	berechnetes
15	1,00268	1,33534	1,33892
20	1,00320	1,35634	1,36068
25	1,00362	1,37630	1,38129
30	1,00395	1,39533	1,40084
35	1,00416	1,41353	1,41941
40	1,00429	1,43094	1,43708
45	1,00423	1,44779	1,45391
50	1,00410	1,46396	1,46996
55	1,00391	1,47949	1,48527
60	1,00367	1,49443	1,49991
65	1,00338	1,50881	1,51391
70	1,00302	1,52272	1,52732
75	1,00260	1,53617	1,54016
80	1,00212	1,54920	1,55248
85	1,00164	1,56175	1,56431
90	1,00111	1,57393	1,57568
95	1,00056	1,58572	1,58661
100	1,00000	1,59712	1,59712

Die Siedepunkte der Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstofflösungen, ergeben nach Browns Untersuchungen, bei wachsendem Prozentgehalt an Tetrachlorkohlenstoff, folgende Werte (bei atmosphärischem Druck)[1]:

Proz. an CS_2	Proz. an CCl_4	Siedepunkt	Proz. an CS_2	Proz. an CCl_4	Siedepunkt
100	0	**46,6**	45	55	57,3
95	5	47,0	40	60	59,0
90	10	47,6	35	65	60,7
85	15	48,2	30	70	62,5
80	20	49,0	25	75	64,4
75	25	49,9	20	80	66,5
70	30	50,9	15	85	68,8
65	35	52,0	10	90	71,3
60	40	53,2	5	95	73,8
55	45	54,4	0	**100**	**76,5**
50	50	55,8			

[1]) Nachstehende Zahlen gelten für atmosphärischen Druck; Versuche, die in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Apparate angestellt wurden, zeigten,

T. E. Thorpe[1]) fand, daß bei der Destillation einer Mischung gleicher Volumina Tetrachlorkohlenstoff vom Siedepunkt 76,6 und Methylalkohol vom Siedepunkt 65,2, 46,5 % der Flüssigkeit zwischen 55,6 und 55,9°, also nahezu 10° unterhalb des Siedepunktes des flüchtigeren Bestandteiles der Mischung überging. Nach weiteren von C. C. Starling ausgeführten Versuchen mit einer Mischung von ungefähr zwei Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Gewichtsteil Methylalkohol geht in die ersten Fraktionen des Destillates Tetrachlorkohlenstoff in reichlichster Menge über, mit steigender Temperatur nimmt der Bruchteil an Methylalkohol allmählich zu, bis eventuell reiner Alkohol übergeht. Ferner sei hier auf eine interessante Arbeit von A. Naumann[2]) über die Destillation von Tetrachlorkohlenstoff im Wasserdampfstrome verwiesen.

Aus dem in diesem Abschnitte Erwähnten ist wohl zu ersehen, daß in analytischer Richtung nur weniges über den Tetrachlorkohlenstoff veröffentlicht wurde.

Sowohl über den Nachweis des Tetrachlorkohlenstoffes, wie insbesondere über den Nachweis und die Bestimmung von Verunreinigungen, Zusätzen und Verfälschungen im käuflichen Tetrachlorkohlenstoff wären genauere Untersuchungen gewiß der Mühe wert[3]).

IV. Abschnitt.

Verwendung.

A. Verwendung als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel.

Von den verschiedenen Verwendungsarten des Tetrachlorkohlenstoffes ist heute in erster Linie diejenige als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel hervorzuheben.

Von den vielen organischen Lösungsmitteln gehören ja aus öko-

daß die Zusammensetzung der Dämpfe eines Flüssigkeitsgemisches (aus zwei Bestandteilen) von dem Druck, unter welchem das Sieden stattfindet, unabhängig ist.

[1]) Thorpe, Chem. Soc. Journ. **35** (1879), 544; Jahresb. Chem. **1879**, 61.

[2]) A. Naumann, Ber. d. d. chem. Ges. **10** (1877), 1819. Vergl. daselbst auch S. 1421, 2014 u. 2099.

[3]) Einiges hierüber werde ich in nächster Zeit berichten.

nomischen Gründen nur wenige zu den gebräuchlichen. Benzin und Schwefelkohlenstoff werden wegen ihres niedrigen Preises, obwohl deren Anwendung nach verschiedenen Richtungen hin als gefährlich bezeichnet werden muß, am meisten gebraucht.

Nach einem Ersatzmittel, welchem die vorzüglichen Lösungseigenschaften für Fette etc. zukommen, ohne deren Nachteile (Feuer- und Explosionsgefahr etc.) zu besitzen, wird seit langer Zeit gesucht, und es dürfte wohl der Tetrachlorkohlenstoff bei seinem heutigen relativ niedrigen Preise in manchen Fällen mit dem allerdings noch billigeren Benzin oder Schwefelkohlenstoff in Konkurrenz treten können.

A. Ganswindt[1]) hebt, gelegentlich der Besprechung der Benzinersatzfrage, die Bedingungen, welchen ein solches Produkt genügen muß, hervor. Man verlangt von demselben, daß es

1. nicht feuer- und nicht explosionsgefährlich sei,
2. vollständig flüchtig sei, ohne einen Geruch zu hinterlassen,
3. chemisch ein möglichst einheitlicher Körper sei; d. h. beim Destillieren nicht fraktioniert zu werden braucht,
4. Fette, Harze und Oele ebensogut löse wie Benzin,
5. bei der durchschnittlichen Wintertemperatur nicht gefriere,
6. sein Dampf beim Einatmen nicht anästhetisierend wirke und
7. daß der Preis des neuen Produktes seine Anwendung in der Technik möglich macht, d. h. dem Preise des bisher angewandten Benzins wenigstens einigermaßen nahe kommt.

Diesen ganz berechtigten Anforderungen für ein technisch brauchbares Lösungs- und Extraktionsmittel dürfte zur Zeit der Tetrachlorkohlenstoff am ehesten genügen[2]).

Als im Jahre 1890 bezw. 1893 die Herstellungsverfahren von Gebr. Lever und Scott bezw. Müller und Dubois bekannt wurden, tauchten auch verschiedene Vorschläge, betreffend die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes, in verschiedenen Industriezweigen auf. Insbesondere wurde derselbe als Extraktionsmittel für mannigfache Zwecke empfohlen.

So finden wir bereits im Jahre 1890 einen Vorschlag von Gebr. Lever, das Ausziehen von Oelen und Früchten aus Samen mittels Tetrachlorkohlenstoffes durchzuführen (D.R.P. Nr. 53571); eine deutsche Patentanmeldung „Entfettung von Fellen, Leder, Gerberei-

---

[1]) A. Ganswindt, Zur Benzinersatzfrage. Zeitschr. f. angew. Chem. **12** (1899), 537—540.

[2]) Bezüglich seiner höheren Preislage wird noch einiges angeführt werden.

produkten und Textilwaren mittels Tetrachlorkohlenstoffes (C. 4263, Kl. 28) vom 10. April 1893", welche versagt wurde; ein Verfahren zum Entfetten von Knochen mittels Tetrachlorkohlenstoffes von R. Arens (D.R.P. Nr. 74432) vom Jahre 1892 u. s. w., u. s. w.

Die Versuche den Tetrachlorkohlenstoff in verschiedenen Industriezweigen, speziell als Entfettungsmittel, einzuführen, führten, trotz der großen Vorteile die seine Anwendung bieten konnte, nicht zu greifbaren Resultaten, weil der Preis für eine technische Anwendung zu hoch war.

Erst seitdem der Tetrachlorkohlenstoff im großen Maßstabe und zu viel billigerem Preise insbesondere nach dem Verfahren von Müller-Dubois in Deutschland (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.) und nach den Patenten von Urbain u. a. in anderen Staaten hergestellt wird (vergl. Abschnitt I. B.), ist die praktische Möglichkeit gegeben, denselben für verschiedene technische Zwecke in erster Reihe als Entfettungsmittel zu verwenden, und tauchen jetzt nebst neuen auch alte Vorschläge in neuem Gewande wieder auf. Von den letzteren sind allerdings aus begreiflichen Gründen die meisten in Deutschland nicht geschützt.

Die Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffes, Fette zu lösen, ist seit sehr langer Zeit bekannt gewesen; aber erst in den letzten Jahren schritt man zur technischen Verwendung dieser Eigenschaft desselben.

Im Deutschen Reiche finden wir jedoch in den letzten Jahren, außer einem Verfahren zur Entfettung von Rohwolle, kein Verfahren zur Extraktion von Fetten mittels Tetrachlorkohlenstoffes unter Patentschutz, dagegen finden wir in Frankreich von P. Bernard[1]), Lallemand (s. u.) u. a. herrührende Patente.

Bei der Durchführung der Fettextraktion mittels Tetrachlorkohlenstoffes wird, von verschiedenen Fachmännern, besonders die Reinheit des nach der Destillation des Lösungsmittels verbleibenden Fettes hervorgehoben.

Breuillard[2]) soll die verschiedenen Extraktionsverfahren mittels dieses Lösungsmittels in übersichtlicher Weise in einer ausführlichen Abhandlung beschreiben; ich kann auf diese Arbeit, die mir leider im Original nicht zur Verfügung stand, nur verweisen.

---

[1]) P. Bernard, Franz. Patent Nr. 338 354 vom 24. Dezember 1903.

[2]) Breuillard, Tétrachlorure de carbone et les procédés d'extraction. Corps gras **29** (1903), 210.

Philipp[1]) hat bereits im Jahre 1892 in einem im Verein Deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage auf die vorzüglichen Eigenschaften dieses Stoffes als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel hingewiesen, dieselben als günstiger als diejenigen des Chloroforms bezeichnet und erwähnt, daß Versuche, den Tetrachlorkohlenstoff zur Extraktion von Speiseölen bezw. in chemischen Waschanstalten zu verwenden, durchgeführt wurden.

R. Arens[2]) schlug Tetrachlorkohlenstoff zum Entfetten von Knochen vor. Nach Arens wird die Entfettung in einem offenen, mit zwei Siebböden und aufgesetztem Kühler versehenen Extraktionsgefäß, in welchem das Kühlwasser die zu extrahierenden Knochen samt dem Lösungsmittel überdeckt, vorgenommen. (Näheres über die Konstruktion des Apparates und über die Trennung des Ammoniaks vom Tetrachlorkohlenstoff vergl. in der zitierten Quellenangabe.)

Palm[3]) hebt, bei Gelegenheit der Beschreibung technischer Details über das Knochenfettextraktionsverfahren, hervor, daß von den zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln, mit Rücksicht auf den Preis, nur zwei wirklich in Betracht kommen, Schwefelkohlenstoff und Benzin; diese Angaben werden im Namen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron durch Plieninger[4]) berichtigt. Nach diesem reiht sich der Tetrachlorkohlenstoff den zwei genannten Lösungsmitteln an[5]).

Das Fettlösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffes steht dem des Benzins oder Schwefelkohlenstoffes nicht nach, Knochen und Fett werden in sehr guter Qualität erhalten, dazu kommt als Vorzug des Extraktionsmittels seine besondere Eigenschaft, weder brennbar noch explosiv zu sein. Hervorzuheben ist auch, daß der Tetrachlorkohlenstoff keine Leimsubstanz zu lösen vermag.

Bei den vielen Vorzügen, die dieses Lösungsmittel aufweist,

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **5** (1892), 37.

[2]) R. Arens, Forchheim. Verfahren und Apparat zum Entfetten von Knochen und anderen fetthaltigen Materialien. D.R.P. Nr. 74432 vom 21. Oktober 1892 ab; Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 28. Februar 1894 (Kl. 23).

[3]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie **12** (1905), 35, nach Der Seifenfabrikant 1904 Nr. 48.

[4]) Chem. Revue **12** (1905), 52.

[5]) Während des Druckes dieses Abschnittes ist eine sehr interessante Arbeit von O. Brücke, betitelt „Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zur Entfettung von Knochen", in der Chem. Revue **12** (1905), 100, die hier nicht mehr mitberücksichtigt werden kann, erschienen. Vergl. auch: Derselbe, Chem. Ztg. **29** (1905), 794 u. H. May, daselbst S. 758 u. 827.

dürfte der gegenüber Benzin und Schwefelkohlenstoff erheblichere Preis nicht immer ins Gewicht fallen[1]).

Gebr. Lever[2]) empfehlen Tetrachlorkohlenstoff zum Ausziehen der Oele aus Früchten. Sie führen besonders seine Vorteile gegenüber Schwefelkohlenstoff an, indem sie seinen (im Gegensatz zu Schwefelkohlenstoff) angenehmen Geruch hervorheben, ferner die Eigenschaft seiner Dämpfe, nicht so gesundheitsschädlich und nicht leicht entzündlich zu sein, und endlich, daß der Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffes so hoch liegt, daß die Verluste durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur nur unerheblich sind. Ferner ist auch die Farbe des Oeles heller, als bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff, welcher bekanntlich des öfteren zur Bildung dunkelgefärbter schwefelhaltiger Verbindungen Veranlassung gibt.

Lallemand[3]) ließ sich in Frankreich ein Verfahren zum Entfetten von Häuten, Leder u. s. w. mittels Tetrachlorkohlenstoffes schützen.

Auch die Entfettung von Baumwolle, Jute, Putzlappen, Putzwolle und ähnlichen Materialien mittels Tetrachlorkohlenstoffes ist von verschiedener Seite empfohlen bezw. in Angriff genommen worden[4]).

Wir wollen hier insbesondere das Verfahren zur Entfettung von Rohwolle mittels Tetrachlorkohlenstoffes, welches in letzterer Zeit die Aufmerksamkeit der Fachkreise auf sich gelenkt hat, besprechen. Dasselbe wurde der Firma Delainage Verviétois Peltzer et Compagnie (Renoupré-Verviers) im Deutschen Reiche durch das Patent Nr. 122800 (vom 3. Februar 1900 ab) geschützt[5]).

Die zu entfettende und zu reinigende Wolle wird durch einen mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten, unter Wasserabschluß befindlichen Behälter geführt, worauf sie in einem geheizten Raum von Tetrachlorkohlenstoff, welcher durch Kondensation wieder gewonnen wird,

---

[1]) Diesbezüglich wird noch an anderer Stelle berichtet werden.

[2]) Gebr. Lever, Port Sunlight bei Birkenhead. Verfahren zur Oelausziehung. D.R.P. Nr. 53571 vom 26. November 1889 ab; Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 6. August 1890 (Kl. 23).

[3]) Lallemand, Franz. Patent Nr. 338495 vom 28. März 1903.

[4]) Vergl. Revue **10** (1903), 78.

[5]) Ref. Chem. Ztg. **25** (1901). 674. Vergl. diesbezüglich auch B. M. Margosches, Technische Fortschritte auf dem Gebiete des Wollfettes, Zeitschr. f. d. ges. Textilindustrie **7** (1903/04), 284. Vergl. ferner auch Tetrachloride of carbon in woolwashing. Textile Color. **23** (1901), 318; Extraction grease from wool. By means of tetrachloride carbon. Textile Manufact. **27** (1901), 200; Industrie textile **18** (1902), 393.

großenteils befreit wird; der das gelöste Fett enthaltende Tetrachlorkohlenstoff wird durch Destillation wiedergewonnen und als Rückstand verbleibt das Wollfett[1]).

Ein bei der Durchführung dieses Verfahrens technisch wichtiges Moment bildet die nachträglich der Patentinhaberin durch ein Zusatzpatent (D.R.P. Nr. 122800 vom 28. Oktober 1900) geschützte Art der Wiedergewinnung des Lösungsmittels[2]).

Der nach dem Hauptverfahren angewandte Tetrachlorkohlenstoff wird hiernach in der Wollwaschmaschine ohne besondere Kondensationsapparate wiedergewonnen. Zu diesem Zwecke wird das aus dem Tetrachlorkohlenstoffbehälter kommende Material in einem hermetisch verschlossenen Raume einem entgegenströmenden Dampfstrom ausgesetzt und durch diesen der in der Wolle verbliebene Tetrachlorkohlenstoff verflüchtigt. Letzterer wird mit dem Dampf zusammen direkt in dem Tetrachlorkohlenstoffbehälter kondensiert und diesem so immer wieder zugeführt.

Die Firma Peltzer und Comp. bemerkt, daß das Entfetten mittels Tetrachlorkohlenstoffes gegenüber den anderen sonst üblichen Lösungsmitteln (Benzin u. s. w.) einen besonderen Vorteil aufweist, nämlich die Möglichkeit, auch nasser Wolle Fette und Harze zu entziehen, wodurch sich der Waschprozeß zu einem kontinuierlichen gestaltet und die Wiedergewinnung des Lösungsmittels gleichzeitig in einfacher Weise vorgenommen wird. Die gebräuchlichen Leviathane können, ohne einem großen Umbau unterzogen zu werden, benutzt werden.

Neben der Feuer- und Explosionssicherheit des Tetrachlorkohlenstoffes[3]) kommen hier wie in ähnlichen Fällen (bei anderen Fettextraktionen) auch die größere Reinheit des bei der Destillation zurückbleibenden Fettes, wie die leichte Kondensierbarkeit der Dämpfe dieses Entfettungsmittels in Betracht.

Ich habe bereits an anderer Stelle erwähnt (l. c.), daß es gewiß verfrüht wäre, wollte man heute ein definitives Urteil nach welcher Richtung immer über dieses Verfahren fällen. Gewisse Vorteile haften demselben jedenfalls an. Im Jahre 1903 urteilt C. Schwalbe[4]) darüber wie folgt:

---

[1]) Verfahren zur Entfettung der Wolle mittels anderer Lösungsmittel, vergl. in der in dieser Sammlung (1901) erschienenen Monographie „Das Wollfett".

[2]) Ref. Chem. Ztg. **25** (1901), 707.

[3]) Vergl. indessen G. Just, Zeitschr. f. Elektrochemie **10** (1904), 202.

[4]) C. Schwalbe, Farbstoffe. Fortschritte im ersten Vierteljahr 1903. Chem. Zeitschr. **2** (1902/03), 676.

„Große Aufmerksamkeit verdienen die Versuche zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff[1]). Als indifferentes Lösungsmittel von geradezu idealen Eigenschaften verspricht er, mehr noch als für die Farbenindustrie, für die chemischen Wäschereien und ganz besonders für die Wollwäsche von großer Bedeutung zu werden, sobald sein Herstellungspreis genügend niedrig sein wird."

Zur vollständigen Wiedergewinnung des beim Entfetten der Rohwolle verwendeten Tetrachlorkohlenstoffes schlägt in neuester Zeit die Firma Peltzer und Cie[2]) die Verwendung einer den Tetrachlorkohlenstoff absorbierenden Substanz, z. B. des Wollfettes etc., vor, um aus dem Gemenge von Luft und Tetrachlorkohlenstoffdämpfen letztere auszulösen und zurückzuhalten. Hierdurch werden die letzten Spuren des Lösungsmittels aus derjenigen Luft, welche zur Trocknung der entfetteten Wolle gedient hat, zurückgewonnen, ohne daß die Anwendung von Vakuum oder Dampf notwendig wäre. Wird als absorbierende, fetthaltige Substanz Rohwolle selbst verwendet, so wird gleichzeitig mit der Wiedergewinnung des Tetrachlorkohlenstoffes ein Vorentfetten und Vorreinigen der Rohwolle erzielt.

Man verfährt in der Weise, daß die aus dem Extraktionsgefäß abgesaugte, mit Tetrachlorkohlenstoff beladene Luft durch ein Filtermaterial geführt wird, welches eine Tetrachlorkohlenstoff absorbierende Substanz enthält, oder aus Rohwolle besteht.

Nach einer in neuester Zeit erschienenen Mitteilung von L. L. Bianchini[3]) bildet Tetrachlorkohlenstoff das geeignetste Extraktionsmittel für Fettgewinnung und besitzt trotz seines höheren Preises viele Vorzüge (Unentflammbarkeit, Geruchlosigkeit [!?], Vermeidung von Verlusten etc.), die für seine Einführung in die Praxis sprechen.

Im ganz reinen Zustande dürfte Tetrachlorkohlenstoff auch Verwendung zur Extraktion von ätherischen Oelen finden.

Bezüglich der Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes als Extrak-

---

[1]) Es wurde in dem betreffenden Bericht zunächst über die Chlorierung des Toluols etc. berichtet.

[2]) Delainage Verviétois Peltzer et Cie., Renoupré-Verviers. Entfetten und Reinigen der Rohwolle mittels Tetrachlorkohlenstoffs. D.R.P. Nr. 160375 vom 28. Januar 1903. Ref. Chem.-Ztg. **29** (1905), 536.

[3]) L. L. Bianchini, Der Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die technische Extraktion von Fettsubstanzen. Staz. sperim. agrar. ital. **37** (1904), 171—84; nach Ref. Chem. Zentralbl. **1904** II, 376, da es mir nicht möglich gewesen ist, die Originalarbeit zu verschaffen.

tionsmittel sei auch die von G. Bornemann[1]) gemachte Bemerkung wiedergegeben, welche lautet:

„Während von der einen Seite der Tetrachlorkohlenstoff als Extraktionsmittel dringend empfohlen wird, der zur Zeit von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron zu 80 Pfg. pro 1 kg geliefert wird, auch ein für seine Verwendung bestimmter Apparat der Firma T. Graeger in Mühlhausen zur Beschreibung gelangt [Augsburger Seifensiederzeitung **30** (1903) 749], wird anderseits dieser Stoff für ungeeignet erachtet, weil er anästhetisierende Eigenschaften besitze, wie das Chloroform (Chemikerzeitung **27** [1903] 1137). Hierzu wäre allerdings zu bemerken, daß Extraktionsapparate keinen Dampf entweichen lassen sollen, und auch die extrahierten Substanzen durch Dämpfen vom Extraktionsmittel befreit werden müssen, ehe man sie dem Apparate entnimmt."

Ferner sei hier die von Lewkowitsch[2]) in seinem neuesten Werke über die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes als Lösungsmittel gefällte Ansicht angeführt. Dieselbe lautet wörtlich:

„Ein ideales Lösungsmittel würde Tetrachlorkohlenstoff darstellen, da er nicht brennbar und schwerer als Wasser ist; sein hoher Preis hat jedoch bisher die Einführung in den Betrieb verhindert. Außerdem steht die physiologische Einwirkung, die der des Chloroforms ähnlich sein soll, der allgemeinen Anwendung entgegen."

In Ergänzung des eben erwähnten sei noch die auf meine diesbezügliche Anfrage mir von Herrn Direktor Plieninger freundlichst gemachte Privatmitteilung im folgenden wörtlich angeführt:

„Für das Arbeiten mit Tetrachlorkohlenstoff in den Extraktionsanlagen ist die anästhetisierende Wirkung dieses Lösungsmittels vollständig belanglos, da aus der geschlossenen Apparatur Dämpfe gar nicht oder nur in geringer Menge bei Undichtigkeiten entweichen. Wir haben daher sowohl bei unserer Versuchsextraktionsanlage, als auch in unserem seit Jahren bestehenden Fabrikationsbetrieb keinen einzigen Fall auch nur vorübergehender Narkotisierung eines Arbeiters beobachten können. Es gehören, wie wir in einem Universitätsinstitut durch Versuche feststellen ließen, jedenfalls schon beträchtliche Mengen Tetrachlorkohlenstoff dazu, um ein Säugetier vollständig zu betäuben.

---

[1]) G. Bornemann, Fette und fette Oele. Bericht über das vierte Vierteljahr 1903; Chem. Zeitschr. **3** (1903/04), 537.

[2]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse. Braunschweig, Vieweg und Sohn 1905, Bd. II. S. 13. „Extraktion mittels flüchtiger Lösungsmittel".

Nach unseren Erfahrungen hat man bei der Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff nur dafür Sorge zu tragen, daß Arbeiter nicht längere Zeit Tetrachlorkohlenstoffdämpfe direkt einatmen. Wir heben noch hervor, daß auch das ständige Einatmen von Benzin-, Schwefelkohlenstoff- oder Benzoldämpfen für den menschlichen Organismus sehr schädlich ist."

Die bei der Durchführung von Extraktionen mittels Tetrachlorkohlenstoffes im großen notwendige Apparatur kann hier nicht beschrieben werden, da ja schon ohnehin der Rahmen eines „Vortrags" überschritten wurde.

Es ist einleuchtend, daß die verschiedenen Firmen, welche sonstige Extraktionsapparate bauen, auch die für diesen Zweck notwendigen Apparate vorrätig haben werden.

Ich möchte jedoch nicht unterlassen zu bemerken, daß die zur Anwendung gelangenden Apparate verzinnt bezw. verbleit sein müssen. Da Eisen und Kupfer mit der Zeit von Tetrachlorkohlenstoff angegriffen werden, so sind diese Metalle von der Verwendung auszuschließen und am besten homogen verbleite oder verzinnte Apparate zu benutzen[1]). Die Herstellung solcher Apparate bietet bei den Fortschritten, welche im Bau homogen verbleiter und verzinnter Apparate gemacht worden sind, keine Schwierigkeiten mehr[2]).

Inwieweit seit einiger Zeit bei der Durchführung irgend eines Fettextraktionsverfahrens u. s. w. auch mit dem Tetrachlorkohlenstoff als technisch brauchbares Extraktionsmittel gerechnet wird, läßt sich auch aus den diesbezüglichen Patentbeschreibungen ersehen.

Während früher bei Anführung von Extraktionsmitteln zu diesem

---

[1]) „Mit der Herstellung von Extraktionsapparaten für Tetrachlorkohlenstoff — teilte mir auf eine diesbezügliche Anfrage Herr Direktor Plieninger freundlichst mit — beschäftigen sich, auf Grund unserer Erfahrungen, die Firmen: Frankenthaler Kesselschmiede und Maschinenfabrik Kühnle, Kopp und Kausch A.-G. Frankenthal i. Pfalz, Ernst W. Hübner Ammendorf bei Halle a. S., Maschinenbau-A.-G. Golzern-Grimma, Metallwerke vormals J. Aders A.-G. Magdeburg-N. — Die Apparate von Graeger, Bernard sind jedenfalls ebenso wie diejenigen von Hirzel und Merz nur verwendbar, wenn beim Aufbau dieser Apparate auf das chemische Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes gegen die verschiedenen Metalle Rücksicht genommen wird. Sonst werden Mißerfolge in Zukunft, wie bisher mehrfach geschehen, nicht ausbleiben." Vergl. auch die diesbezüglich übereinstimmenden Angaben von J. Merz, Seifensieder-Ztg. **32** (1905), 419. (Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei, daß Merz den Fettsäuren eine besondere Rolle zuspricht.)

[2]) Chem. Revue **12** (1905), 52. Der Apparat von Paul Bernard ist in der Chem. Revue [**12** (1905), 132] beschrieben worden.

Zwecke meistens „Benzin und Schwefelkohlenstoff“ in der diesbezüglichen Patentbeschreibung ausdrücklich verzeichnet wurden, findet man in den neueren auch den „Tetrachlorkohlenstoff“ genannt.

Zur Bestätigung des eben erwähnten sei beispielsweise auf das D.R.P. Nr. 121093 vom 10. Juni 1900 von F. Wislicki (Reinigung der Wolle durch gasförmige schweflige Säure und ein flüchtiges Lösungsmittel), auf das D.R.P. Nr. 145622 vom 8. April 1902 von E. Bataille (Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Fettstoffen) und auf das D.R.P. Nr. 156092 vom 28. Oktober 1902 von E. Bergmann und Th. Berliner (Verfahren zur Entfernung des in den festen Extraktionsrückständen noch enthaltenden Fettlösungsmittels) hingewiesen.

Die fettlösenden Eigenschaften des Tetrachlorkohlenstoffes dürften auch zu einer allgemeineren Verwendung desselben als Benzinersatz in der chemischen Wäscherei bezw. im Haushalt führen.

Schon in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts und noch früher kam Tetrachlorkohlenstoff unter der Bezeichnung „Katharin“ als Fleckenwasser in den Handel. Bei den früheren Preisen desselben konnte jedoch an eine weitverbreitete Verwendung desselben nicht gedacht werden. Erst seitdem die Fabrikation desselben in großem Maßstabe unter Benützung rentabler Verfahren aufgenommen worden ist, konnte auch die Einführung des Tetrachlorkohlenstoffes unter der Bezeichnung Benzinoform[1]) als wohlfeiles Fleckenreinigungsmittel (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) erfolgen.

Mit Tetrachlorkohlenstoff bezw. „Benzinoform“ lassen sich, in Anbetracht seiner Eigenschaften Flecken von Fetten und Oelen, von Harzen, Firnisen, Lacken, Pechen und ähnlichen Stoffen entfernen, ohne daß Farbe und Stoff angegriffen werden[2]). Auch lassen sich bei sachgemäßer Behandlung die beim Reinigen mit Benzin und anderen Fleckenreinigungsmitteln entstehenden Ränder oder Höfe leicht vermeiden.

Die Anwendung des „Benzinoforms“ ist genau die gleiche wie die des Benzins.

---

[1]) Chemische Revue **12** (1905), 37, nach Apotheker-Ztg. 1904, Nr. 99. Das Wort „Benzinoform“, sowie das Warenzeichen sind unter Nr. 61960 und 76875 (Kl. 34) im Deutschen Reiche gesetzlich geschützt.

[2]) Auch Leipziger Färber-Ztg. **45** (1896), 119, wird hervorgehoben, daß Tetrachlorkohlenstoff sich beim Detachieren als vorzügliches Hilfsmittel erweist und die unangenehme Neigung zur Bildung von Rändern nicht in gleichem Maße wie das Benzin besitzt.

Eine als „Tetrachlorkohlenstoffseife“ bezeichnete Textilseife führte O. Schoening[1]) vor einigen Jahren in den Handel ein. Dieselbe besteht aus Tetrachlorkohlenstoff, Kampfer und Terpentin, und löst sich leicht in Benzin, Aether und Alkohol auf. L. Axthelm[2]) hat dieselbe für chemische Wäschereien warm empfohlen[3]).

Der Tetrachlorkohlenstoff ist, wie bereits erwähnt, schwer entzündlich, brennt nicht in Dampfform, seine Dämpfe unterhalten nicht die Verbrennung, wirken vielmehr löschend, und wird daher von mancher Seite die Benützung desselben als „Feuerlöschmittel“ empfohlen. Bereits vor Jahren kam ein sogenanntes „Sicherheitsbenzin“, welches Tetrachlorkohlenstoff enthielt, in den Handel.

In verschiedenen Fachzeitschriften[4]) findet man neuerdings folgende Angaben verzeichnet: „Neuere Versuche zeigten, daß Aether, Alkohol, Benzin, Benzol, Kollodium u. dergl. durch Beimischen von Tetrachlorkohlenstoff nicht nur ihre überaus leichte Entzündlichkeit verlieren, sondern überhaupt nicht mehr brennen. Bei Benzin z. B. bedarf es eines Zusatzes von 25 bis 30 % Tetrachlorkohlenstoff, um dasselbe unverbrennlich zu machen. Ferner ist beobachtet worden, daß eine Mischung von Benzol und $^1/_3$ Tetrachlorkohlenstoff nicht entzündlich war, während Methylalkohol seine Entzündlichkeit nicht einbüßte.“

Diese Angaben würden, ihre Richtigkeit vorausgesetzt, tatsächlich von großer theoretischer und praktischer Bedeutung sein.

Die von mir gemeinschaftlich mit Herrn Dr. phil. F. Bräunlich durchgeführten Versuche mit Benzin-, Benzol-, Aether- und Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoffmischungen bestätigen nicht die — von unbekannter Seite — verbreiteten Angaben. Wir kamen zu ganz anderen, teilweise den oben zitierten direkt entgegengesetzten Resultaten. Die oben angeführten Angaben der Literatur sind daher unrichtig.

Obwohl die von uns vorgenommenen Versuche ihrer Durchführung nach sicherlich ganz einwandsfrei waren, hielt ich es noch

[1]) O. Schoening, Savons pour blanchisseries chimiques. Corps gras **23** (1896), 74.

[2]) L. Axthelm, Leipziger Färber-Ztg. **45** (1896), 519.

[3]) Benzinseife und Tetrachlorkohlenstoff besitzen diesbezüglich auch gute Eigenschaften. Leipziger Färber-Ztg. **45** (1896), 119.

[4]) Pharm. Ztg. 1904, Nr. 94 u. a. m.

[5]) J. Merz hat [Seifensieder-Ztg. **32** (1905), 419] darauf hingewiesen daß die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff benzingemischen (Benzin vom Siedepunkt 100—110 °) als Extraktionsmittel zwecklos ist; da schon bei der ersten Operation eine Scheidung der beiden Flüssigkeiten eintritt.

für angezeigt, mich an Herrn Direktor Plieninger mit einer diesbezüglichen Anfrage zu wenden, worauf mir in entgegenkommender Weise folgendes mitgeteilt wurde:

„Die feuerlöschende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes ist jedenfalls unbestreitbar. Hingegen ist die Darstellung von sogenannten feuersicheren Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Benzin, Aether etc. vollständig wertlos. Die Behauptung, daß durch Zusatz von 25 bis 30 % Tetrachlorkohlenstoff zum Benzin sich ein Sicherheitsbenzin gewinnen läßt, ist direkt unrichtig. Nach unseren Untersuchungen muß man auf 20 Volumenteile Benzin etwa 80 Volumenteile Tetrachlorkohlenstoff zusetzen, um die Feuergefährlichkeit des Benzins mit Erfolg herabzumindern[1]). — Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Benzol[2]) und Aether. Aus diesen Gründen werden die in verschiedenen Zeitschriften genannten Gemische in der Praxis weder hergestellt noch verwendet."

Nachträglich fand ich in einer Arbeit von R. Pfister[3]) betitelt „Ueber die Verhinderung der Entzündlichkeit von Aether, Alkohol und Benzin" ebenfalls bestätigt, daß die Angabe der Pharmazeutischen Zeitung **49** (1904), Nr. 94 unzutreffend ist. Zur Darstellung eines nicht brennbaren sogenannten Sicherheitsbenzins hat man nach Pfister ein Gemisch von 1 Volumen Benzin und 2 Volumen Tetrachlorkohlenstoff anzuwenden.

Auf diese gewiß sehr interessante Frage werde ich auf Grund experimentellen Materials in nächster Zeit zurückkommen.

Auch die Kautschukindustrie dürfte vom Tetrachlorkohlenstoff Gebrauch machen können und es in manchen Fällen an Stelle des Schwefelkohlenstoffes mit Vorteil benützen.

Philipp hat in seinem Berichte vom Jahre 1892 angeführt, daß der Tetrachlorkohlenstoff in einigen Gummifabriken eingeführt ist, ohne jedoch spezifische Verwendungsarten desselben anzugeben[4]).

---

[1]) Ueber die Herabminderung der Feuergefährlichkeit des Benzins etc. durch Chloroform vergl. Merz loc. cit.

[2]) Haller bemerkt in seinem Werke „les industries chimiques et pharmaceutiques" Paris 1903, I, S. 397: „un mélange à parties égales de tétrachlorure de carbone et de benzène (Benzol) ne s'enflamme pas."

[3]) R. Pfister, Pharm. Ztg. **50** (1905), 39. Nach Ref. Chem. Zentralbl. **1905** I, 572. Diese Arbeit fiel mir erst auf nach dem Erscheinen des Registers des Zentralblattes **1905** I beim Nachsuchen unter dem Schlagworte „Tetrachlorkohlenstoff".

[4]) Materialienkunde für Kautschuktechniker. Gummi-Ztg. **18** (1903/04), 445. Da wird noch angeführt: Zur Fabrikation gummierter Stoffe wäre Tetra-

Besonders ist hier noch zu bemerken, daß sowohl Kautschuk, wie auch Guttapercha in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich sind.

Auch zur Entfettung von Fellen, Spaltleder u. s. w. wurde, wie bereits bemerkt, die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes empfohlen[1]).

Die Grundstoffe für die Lackfabrikation sind leicht brennbar, speziell die Lösungsmittel für die Harze, Lacke etc. höchst feuergefährlich, und es wurden daher auch auf diesem Gebiete Versuche betreffend den Ersatz der in Anwendung stehenden Lösungsmittel durch den nicht explosiven und unbrennbaren Tetrachlorkohlenstoff angestellt, welche zu günstigen Resultaten führten.

Die verschiedenen diesbezüglichen Versuche sind insbesondere in der Farbenzeitung, Zentralorgan der Lack-, Farben- und Leimindustrie verzeichnet und ich entnehme in folgendem einiges aus derselben. Allerdings sind manche Angaben nicht frei von Widerspruch und bedürfen der Nachprüfung.

In der Farbenzeitung **10** (1904/05), 500 wird angegeben: Tetrachlorkohlenstoff löst kalt — also bei gewöhnlicher Temperatur — eine Reihe Hart- und Weichharze, wie z. B. Benzoe (Siam), Dammar, Elemi, Mastix (in der Wärme wird das Lösungsvermögen noch gesteigert).

Seite 642 derselben Zeitschrift wird von einem Chemiker, der bereits vor 15 Jahren mit Tetrachlorkohlenstoff einzelne Lacke hergestellt hatte, ebenfalls die Lösungsfähigkeit für Harze unter gleichen Bedingungen (gleicher Temperatur) festgestellt. Hier wird besonders betont, daß bei allen Lösungsversuchen die Harze in feinster Pulverform, mehlartig sein müssen, da sonst keine einwandsfreien Resultate erhalten werden können.

Es werden folgende Resultate mitgeteilt:

Löslich in Tetrachlorkohlenstoff (bei gewöhnlicher Temperatur) Syrischer Asphalt (und wahrscheinlich auch andere Asphaltsorten)[2]); Brasil-Kopal (Splitter und Körnchen quellen, ohne in Lösung zu gehen), Dammar (trübe Lösung), Galipot, Kolophonium, Lärchenterpentin, geschmolzener Sansibar-Kopal (und voraussicht-

chlorkohlenstoff sicher empfehlenswert, dagegen für das Tauchverfahren nicht brauchbar. Auch könnte derselbe den Schwefelkohlenstoff in der Kaltvulkanisation verdrängen, wenn der Preis entsprechend niedriger sich stellen würde, da es der chemischen Industrie gelingt, ein sehr reines Produkt mit konstantem Siedepunkt herzustellen.

[1]) Vergl. Chem. Revue **10** (1903), 78.

[2]) Nach Donath und Margosches, Chem. Ind. **27** (1904), 220, löst sich auch sizilianischer Asphalt.

lich alle geschmolzenen Kopale) und Ambrolgummi (Schaal-Feuerbach).

Teilweise löslich (oder quellend) — bei gewöhnlicher Temperatur —: harzsaurer Kalk, geschmolzenes, harzsaures Bleimangan.

Unlöslich — bei gewöhnlicher Temperatur —: Gelbes Akaroidharz, Benzoe, weicher und harter Manilakopal, Mastix, Sandarak, Schellack, Achatschellack von Cordes-Magdeburg.

Wenn in den von verschiedener Seite gemachten Mitteilungen einige Widersprüche auftreten, so sind doch die bisher bekannten Versuchsergebnisse für die Anstellung weiterer Versuche von Bedeutung. Bei der Verschiedenheit der einzelnen Sorten eines und desselben Produktes dieser Körperklasse sind wohl die widersprechenden Angaben leicht erklärlich.

Manche Harze, welche in reinem Tetrachlorkohlenstoff unlöslich oder nur in geringen Mengen löslich sind, lösen sich insbesondere in der Wärme in einem Gemisch desselben mit Alkohol.

So z. B. ist Schellack in den verschiedenen Sorten als Knopflack, A. C. Granat, Rubin, Orange und gebleicht in Tetrachlorkohlenstoff in nur sehr geringen Mengen löslich, während eine Mischung von 70 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff und 30 Gewichtsteilen Alkohol in der Wärme ca. 25 % löst.

Auch Sandarak und Benzoe (Sumatra) lösen sich leicht in einer Mischung von 80 bis 90 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff und 20 bis 10 Gewichtsteilen Alkohol.

Kopale lösen sich dagegen weder in reinem Tetrachlorkohlenstoff noch in einem Gemische von Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol in größeren Mengen[1]).

Ebenso wie durch Alkohol wird auch durch Zusatz von Terpentinöl eine Lösung der in Tetrachlorkohlenstoff sonst unlöslichen Harze erzielt. Der Zusatz an Alkohol bezw. Terpentinöl kann ein verhältnismäßig geringer sein. Durch eine ganze Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß der Tetrachlorkohlenstoff in den genannten Gemischen nicht allein die Lösung der Harze befördert, sondern auch die Klärung ganz wesentlich erleichtert.

Trotz der schnellen Verflüchtigung des Tetrachlorkohlenstoffes lassen sich fette und flüchtige Lacke, welche nicht mehr als 10 % des Gesamtlösungsmittels in demselben enthalten, mit dem Pinsel leicht

---

[1]) Diesbezüglich vergl. auch Ch. Coffignier, Revue de chimie industrielle **16** (1905), 103; Ref. Chem. Revue **12** (1905), 110.

auftragen und verlaufen auch sehr gut. Bei höherem Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff bilden sich fette flüchtige Lacke, gute Tauch- und Aufgießlacke.

Tetrachlorkohlenstoff ist in beliebigen Verhältnissen mit Terpentinöl, Alkohol, oder mit Terpentinöl und Alkohol mischbar. Mit Tetrachlorkohlenstoff-Terpentinöl-Alkoholmischungen läßt sich eine ganze Reihe von grob- und feinkörnigen Mattlacken oder solchen mit Zeichnungen herstellen; für die Art des „Matt" und auch der Zeichnungen („wolken-, federnartig" etc.) ist die Beschaffenheit des verwendeten Harzes maßgebend, wie auch das eingehaltene Verhältnis zwischen den drei Lösungsmitteln untereinander.

S. Sommerfeld[1]) versuchte das bedeutende Lösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffes für fette Farblacke praktisch zu verwerten und die Tetrachlorkohlenstofflösungen zum Färben von Seidenstoffen nach dem sogenannten Trockenverfahren für Gaze, Spitzen, Möbelüberzüge, Bänder und für solche Stoffe, welche durch gewöhnliche Färbemethoden leiden und an Aussehen und Griff verlieren, anzuwenden.

Zur Darstellung der Farblacke werden basische Farbstoffe mit Kolophonium, Aetznatron, Soda und Wasser in bestimmten Verhältnissen zusammengebracht, zu dieser Mischung dann eine Lösung schwefelsaurer Tonerde hinzugefügt und längere Zeit stehen gelassen. Der abgeschiedene Niederschlag wird dann filtriert, getrocknet und in warmem Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

Mit diesen Lacken gefärbte Stoffe sollen wasserecht sein, fühlen sich aber steif an; durch Hinzufügen von Oleinseife entstehen Oleinlacke, durch welche der gefärbte Stoff brillantere Nüancen erhält und sich mild anfühlt. Durch Stearin- oder Paraffinzusatz bei der Darstellung der Farblacke könnten gleichzeitig wasserdichte Gewebe hergestellt werden.

Essigsäure oder Ammoniak, erstere zur Erhaltung gewisser Farben, letzterer zur Erhöhung der Waschfähigkeit bei zuverlässigen Waschungen, kann man in kleineren Quantitäten dem Tetrachlorkohlenstoff zusetzen; man vermischt die Ingredienzien jedoch vorher mit einer genügenden Menge Alkohol. Eine schwache Trübung macht sich nach der Zugabe bemerkbar[2]).

---

[1]) S. Sommerfeld, Leipziger Färber-Ztg. **47** (1898), 224.

[2]) Leipziger Färber-Ztg. **45** (1896), 119. Dort wird auch angegeben: „Sämtliche Anilinfarbengruppen, auf Seide und Wolle gefärbt, wurden der Einwirkung

Erwähnen möchte ich noch, daß Zelluloid in Tetrachlorkohlenstoff nicht löslich ist, während Nitrozellulose in demselben sich löst [1]).

* * *

Auch auf analytischem Gebiete werden in letzterer Zeit Bemühungen rege, die Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffes als vorzügliches Lösungs- und Extraktionsmittel einer großen Anzahl von Stoffen zur Bestimmung letzterer heranzuziehen.

Für die Bestimmung von Fett in Nahrungs- und Futtermitteln empfiehlt A. P. Bryant [2]) die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff an Stelle der bisher üblichen Extraktionsmittel (Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff).

Bryant hebt folgende Vorteile des Tetrachlorkohlenstoffes gegenüber den anderen Lösungsmitteln hervor:

1. Die leichte Löslichkeit der Fette in Tetrachlorkohlenstoff, so daß in allen Fällen (für 1 bis 2 g Substanz und 30 ccm CCl_4) zwei Stunden zur vollständigen Extraktion genügen;

2. Die Unbrennbarkeit bezw. Ungefährlichkeit dieses Lösungsmittels und

3. die Billigkeit desselben.

Mit der letzten Angabe Bryants kann man sich wohl auf Grund der bekannten Preisverhältnisse nicht einverstanden erklären. Der

---

des Tetrachlorkohlenstoffes ausgesetzt (Musterfärbungen von Cassella): ein Abgehen bezw. Anfärben des Tetrachlorkohlenstoffes wurde nicht beobachtet, somit wurde durch CCl_4 kein Einfluß auf die Nüance ausgeübt. Versuche mit Stoffproben auf Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Appreturen fielen ebenfalls befriedigend aus. Zur Reinigung von Glacéhandschuhen ist auch die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes von Vorteil, und soll der Handschuh nach dieser Behandlung weicher bleiben als mit Benzin. Bei farbigen Handschuhen wird wenig oder gar keine Benzinseife verwendet und man gibt in das Spülbad einige Tropfen 95%ige Essigsäure hinein, die man vorher mit etwas Alkohol mischt. Auf diese Weise behandelte Handschuhe büßen nichts ein."

[1]) Ich beschäftige mich schon seit langer Zeit mit dem Studium des Verhaltens des Zelluloids gegen verschiedene Lösungsmittel. Aus dem oben angeführten verschiedenen Verhalten von Zelluloid und Nitrozellulose lassen sich interessante Schlüsse, insbesondere theoretischer Natur, ziehen, über die ich an anderer Stelle berichten werde.

[2]) A. P. Bryant, Die schnelle Bestimmung von Fett mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff. Journ. Amer. Chem. Soc. **26** (1904), 568—73. Konf. Ref. Chem. Zentralbl. **1904** II, 263 und Chem. Revue **11** (1904), 151. Es wäre vielleicht noch zu bemerken, daß Bryant sich des Knorrschen Extraktionsapparates bediente.

dritte Vorteil käme erst dann in Betracht, wenn Bryant auch das Chloroform zum Vergleich herangezogen hätte.

Die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes als Ausschüttelungsmittel wird sich des öfteren gewiß mit Vorteil bewerkstelligen lassen.

Daß die Naturasphalte sich in Tetrachlorkohlenstoff lösen, ist bereits seit langer Zeit bekannt; in neuester Zeit wurde von Donath und Margosches mitgeteilt, daß auch künstliche Asphalte (Holzteerpech macht eine Ausnahme) [1]) in Tetrachlorkohlenstoff in großer Menge löslich sind. Quantitative Durchschnittswerte, betreffend die Löslichkeit der verschiedenen künstlichen Asphalte in Tetrachlorkohlenstoff fehlen noch in der einschlägigen Literatur und sollen den Gegenstand einer der nächsten Mitteilungen des Verfassers bilden.

Nach einem vor sehr kurzer Zeit erschienenen Referat in der Chemikerzeitung (1905) verwenden C. Richardson und C. N. Forrest [2]) Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Gesamtasphaltbestimmungen im Straßenpflaster und im Asphalt im allgemeinen.

Auch an Stelle des Chloroforms bei der Bestimmung der „Jod-

---

[1]) Loc. cit. Ich möchte auch darauf aufmerksam machen, daß qualitative Reaktionen mittels Tetrachlorkohlenstoffes eigentlich nur sehr wenige bekannt sind. Z. B. der Nachweis des freien Jods, der des Holzteerpeches, eine sehr alte Reaktion von Nicklés (1866) betreffend die Unterscheidung von Rohr- und Traubenzucker u. s. w. — Eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird in neuester Zeit von G. Halphen (Bull. soc. chim. Paris [3] (1905), 571; Chem. Ztg. Rep. **29** (1905), 198) zum Nachweis von Leinöl, bei An- oder Abwesenheit von Nelkenöl, in Nußöl empfohlen. Auch auf eine von Crampton und Simonis (Chem. Ztg. Rep. **29** (1905), 121) empfohlene Probe zum Nachweise des Palmöls und von Th. Budde (Chem. Zentralbl. 1905, II, 173) zur Bestimmung des Reinkautschuks in Kautschukwaren sei hier verwiesen.

[2]) C. Richardson und C. N. Forrest, Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zur Trennung von Bitumen. Journ. Soc. Chem. Ind. **24** (1905), 310. Chem. Zentralbl. **1905** I, 1479. Bei der Extraktion von Bitumen wirkt Tetrachlorkohlenstoff nicht in der gleichen Weise wie Schwefelkohlenstoff. Natürliche Asphalte und Gilsonit werden von beiden in gleicher Weise gelöst, Grahamit aber ist in Tetrachlorkohlenstoff weniger löslich als in Schwefelkohlenstoff. Es enthielt Grahamit von Colorado 75,3 % in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Substanz, während solcher von Westvirginia nur 1,3 % derartige Substanzen enthielt. Auch die Petroleumpeche zeigen ein verschiedenes Verhalten je nach ihrer Herstellung. Je höhere Temperaturen bei seiner Herstellung geherrscht haben, desto mehr in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Teile enthält das Petroleumpech. Da auch bei der Raffination des natürlichen Asphaltes das in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche, mit einer Ueberhitzung zunimmt, so ist der Tetrachlorkohlenstoff diesbezüglich ein gutes Unterscheidungsmittel. Er muß zu dieser Probe aber frei von Schwefelkohlenstoff und bei nicht höher als 25° angewendet werden.

zahl" kann Tetrachlorkohlenstoff angewendet werden und wird auch hiefür im neuesten, bereits genannten Werke von Lewkowitsch empfohlen.

Ferner wird in letzterer Zeit bei Bestimmungen der „Bromzahl" bezw. des „Bromwertes" ebenfalls der Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für das betreffende Produkt empfohlen, da derselbe bei gewöhnlicher Temperatur von Brom nicht angegriffen wird [1]).

Tetrachlorkohlenstoff dürfte nach H. Ditz [2]) sich auch verwenden lassen, um in Kreolin durch Ermittlung des Bromwertes der in demselben enthaltenen Kohlenwasserstoffe, eine genauere quantitative Bestimmungsmethode zu erzielen. Die Durchführung einer solchen Methode könnte im Prinzipe in ähnlicher Weise erfolgen, wie sie von Ditz und Clauser [3]) für die Bestimmung der Phenole im Lysol, Kreolin etc. angegeben wurde.

Als Lösungsmittel für Alkaloide werden bekanntlich am häufigsten Aethylalkohol, Amylalkohol, Aether, Chloroform und Benzol gebraucht und in neuerer Zeit ist auch der Isobutyl- und Isoamylalkohol in Anwendung gebracht worden. J. Schindelmeiser [4]) empfiehlt nun die Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes als Lösungsmittel für Alkaloide und führt numerische Daten betreffend die Löslichkeit einiger Alkaloide in Tetrachlorkohlenstoff an. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 17 ° C. ausgeführt, und die weiter unten angeführten Zahlen beziehen sich auf das Mittel von je sechs Versuchen für das einzelne Alkaloid. Der käufliche Tetrachlorkohlenstoff wurde vor der Anwendung sorgfältig fraktioniert, destilliert — weil derselbe öfters Schwefelkohlenstoff enthält, der ja nicht ohne

[1]) Früher wurde z. B. bei der Bestimmung der Olefine in Gemengen von Kohlenwasserstoffen nach der Bromidbromatmethode von A. H. Allen (The Analyst **6** (1882), 177. Ref. in Vortmanns Analyse organischer Stoffe 1891, 85), wenn das zu untersuchende Gemenge fest war oder die Kohlenwasserstoffe von der wässerigen Flüssigkeit schwer zu trennen waren, mit Petroleumäther, welcher zuvor mit Bromwasser und Natronlauge geschüttelt wurde, verdünnt. — Vergl. auch P. C. Mc Ilhiney, Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, Nr. 12.

[2]) Nach gefälliger mündlicher Privatmitteilung von Herrn Privatdozenten Dr. H. Ditz in Brünn. — Die genauere Ermittlung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen, speziell im Kreolin, wäre aus dem Grunde vorteilhaft, weil die Kohlenwasserstoffe in diesem Desinfektionsmittel in relativ großer Menge enthalten sind und neben den vorhandenen Phenolen für die desinfektorische Wirkung des Produktes von ausschlaggebendem Werte sind.

[3]) Ditz und Clauser, Chem. Ztg. **22** (1898), 670 u. 732.

[4]) J. Schindelmeiser, Löslichkeit einiger Alkaloide in Tetrachlorkohlenstoff. Chem. Ztg. **25** (1901), 129.

Einfluß auf die Löslichkeit der Alkaloide ist — und nur der bei 76° siedende Anteil verwendet.

100 Teile Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° C.:

0,032	Teile	Morphin[1])	der Rückstand besteht aus Kristallen
1,328	„	Kodein,	
0,203	„	Papaverin	
0,011	„	Narcein	
1,136	„	Atropin	
18,503	„	Kokain	
0,645	„	Strychnin	
1,973	„	Brucin	

Veratrin wird sehr reichlich gelöst, es wurden bis zu 60 Teilen gefunden, der Tetrachlorkohlenstoff läßt sich aber nur sehr schwer aus ihm vertreiben und es ist anzunehmen, daß der Rückstand viel davon zurückhält.

Zum Ausschütteln von Flüssigkeiten, welche Alkaloide gelöst enthalten, wie z. B. von Extrakten aus Leichenteilen, eignet sich der Tetrachlorkohlenstoff nicht, weil er mit denselben Emulsionen bildet, die auch durch Zusatz von viel Alkohol nicht verhindert werden. Bei der Durchführung des Verfahrens von Hilger und Küster leistet er dagegen gute Dienste.

* * *

Der Vollständigkeit wegen sollte nun die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes als Lösungsmittel bei der Durchführung physikalisch-chemischer Untersuchungen, z. B. bei der Bestimmung des Molekulargewichtes nach tonometrischen Methoden u. s. w., an der Hand von Literaturangaben besprochen werden. Die Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu diesen und ähnlichen Zwecken wird in den sich mit physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden beschäftigenden Lehr- und Handbüchern von Ostwald-Luther, Vaubel, Hans Meyer, Reychler, Lassar-Cohn u. s. w. zur Genüge geschildert, und da die spezielle Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffes zu diesem Zwecke im allgemeinen keine besonderen Vorteile den anderen Lösungsmitteln gegenüber aufweisen könnte — unter Umständen sich sogar Nachteile zeigen, wie G. Oddo und E. Serra

[1]) Das Morphin bleibt nach dem Verdampfen der Lösung bei 70° als dicht anhaftender Beschlag auf der Schale zurück; läßt man aber eine größere Menge der Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten, so scheidet es sich kristallinisch ab.

(Gazz. chim. ital. **29** (1899) II, 318) in einem speziellen Falle gefunden haben —, so genügt wohl, wenn an dieser Stelle auf diese Verwendungsart nur hingewiesen wird.

B. Andere Verwendungsarten.

Die Verwendbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffes zu synthetischen Zwecken ergibt sich aus den bereits im Abschnitt II. (B. 2.) mitgeteilten Tatsachen. Hier soll noch hervorgehoben werden, daß der Tetrachlorkohlenstoff bei der Durchführung von Synthesen in vielen Fällen an Stelle des Chloroforms dienen kann. Es sei besonders auf die Arbeiten von Friedel und Crafts (l. c.), E. und O. Fischer (l. c.) und T. F. Norris und G. Mac Leod[1]), welche zur Herstellung des Triphenylmethans aus Benzol, Aluminiumchlorid und Chloroform, bezw. Tetrachlorkohlenstoff geführt haben, auf die Hofmannsche Pseudonitrilreaktion und auf die Synthesen von Ciamician und Dennstedt (l. c.) verwiesen.

O. Dimroth[2]) hat vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß man bei der Kondensation von Dinatriumcyanessigester mit Tetrachlorkohlenstoff dasselbe Produkt (Dicyanglutakonsäureester) gewinnt, zu welchem Errera, sowie auch Ruhemann und Browning unter Anwendung von Chloroform gelangten[3]). Ferner berichtet Dimroth, daß auch das bei der Kondensation von Dinatriummalonsäureester und Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Produkt identisch sei mit dem mittels Chloroform hergestellten[4]).

---

[1]) James F. Norris und Grace Mac Leod, Amer. Chem. Journ. **26** (1901), 499; Chem. Zentralbl. **1902** I, 475.

[2]) O. Dimroth, Ueber die Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Malonsäureester und Cyanessigester. Ber. d. chem. Ges. **35** (1902), 2881.

C. Chabrié und Guye haben im Jahre 1889 die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäureverbindungen studiert. Sitzung vom 27. Dezember 1889 der Soc. chim. de Paris; Ref. Chem. Ztg. **14** (1890), 186.

[3]) Die von Zelinsky und Doroschensky diesbezüglichen Angaben (Ber. d. chem. Ges. **27** [1894], 3374) werden von Dimroth berichtigt.

[4]) An dieser Stelle sei mit Vorbehalt erwähnt, daß allem Anscheine nach bezüglich des chemischen Verhaltens (siehe oben) der Tetrachlorkohlenstoff große Analogie mit dem Chloroform zeigt, während das Lösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffes in mancher Beziehung dem des Schwefelkohlenstoffes nahe kommt. So z. B. ist die bereits angeführte auffallende Erscheinung der geringeren Löslichkeit des Holzteerpeches durch CS_2 und CCl_4 (im Ge-

Als ein besonderes Beispiel einer Synthese mittels Tetrachlorkohlenstoffes sei hier das Heumannsche Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen erwähnt.

K. Heumann[1]) hat darauf hingewiesen, daß die alte bereits 1858 von A. W. Hofmann in Bezug auf Fuchsin angegebene Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff bei Anwesenheit von Kondensationsprodukten z. B. Aluminiumchlorid, quantitativ erfolgt, und ein diesbezügliches technisches Verfahren ausgearbeitet. Während z. B. Methyldiphenylamin mit Tetrachlorkohlenstoff allein erhitzt ein unbrauchbares, in Alkohol mit roter Farbe lösliches Produkt liefert, entsteht bei Zusatz des genannten Kondensationsmittels ein blauer Farbstoff, welcher auch aus demselben Amin mittels Oxalsäure erhalten wird. Aus (150 kg) Methyldiphenylamin, (75 kg) Aluminiumchlorid und (70 kg) Tetrachlorkohlenstoff erhält man bei achtstündigem Erwärmen auf 70 bis 100° (150 kg) Methyldiphenylaminblau.

Aus (180 kg) Diäthylanilin (25 kg) Aluminiumchlorid und (32 kg) Tetrachlorkohlenstoff erhält man bei zehnstündigem Erwärmen bei 70 bis 110° sogenanntes Aethylviolett[2]). Ersetzt man das Diäthylanilin durch die äquivalente Menge Dimethylanilin, so erhält man Kristallviolett[3]).

Bei Anwendung von Phenolen an Stelle der Amine gelangt man zu Rosolsäurefarbstoffen.

---

gensatze zu „$CHCl_3$) hier anzuführen. (Allerdings haben Richardson und Forest andere Asphalte gefunden, bei welchen sich große Unterschiede im Lösungsvermögen von CS_2 und CCl_4 zeigen, s. Abschnitt III.) Eine Stütze für diese Anschauung bilden auch die in einer Mitteilung von Th. Carnelley und A. Thomson [Chem. Soc. Journ. **53** (1888), 782; Jahresb. Chem. **1888**, 250) angeführten Daten betreffend das Lösungsvermögen des meta- und para-Nitranilins. Es wird dort angeführt:

In 100 Teilen Lösungsmittel sind:

	CCl_4	CS_2	$CHCl_3$
m-Nitranilin	0,21 g	0,33 g	3,01 g
und p-Nitranilin	0,17 „	0,26 „	2,31 „ löslich.

[1]) K. Heumann, Zürich, Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff. D.R.P. Nr. 66511 vom 28. Januar 1892 ab, Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 30. November 1892 (Kl. 22).

[2]) Salzsaures Hexaäthylpararosanilin.

[3]) Die ausführliche Vorschrift der in der Patentbeschreibung angeführten Beispiele findet sich auch in Fischers Jahresb. Chem. Technol. **1893**, 581 wiedergegeben.

Der Bildungsprozeß der Rosanilin-, bezw. Rosolsäurefarbstoffe verläuft jedoch nicht glatt und wird, nach v. Georgievics[1]), deshalb technisch nicht verwertet.

Zur Darstellung von Chloroform aus Tetrachlorkohlenstoff werden 150 kg desselben mit 200 kg Wasser, 200 kg Schwefelsäure und 80 kg Zink in einem geschlossenen mit Rückflußkühler versehenen Apparate behandelt, es entweicht Chlorwasserstoff, und Chloroform sowie unveränderter Tetrachlorkohlenstoff laufen zurück. Der Prozeß ist beendet, wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff werden von dem Zinksulfat abgehebert und durch fraktionierte Destillation getrennt. Man gewinnt 100 kg Chloroform, 30 kg eines Gemisches von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform und als Nebenprodukt 100 kg Chlorwasserstoff[2]).

$$CCl_4 + H_2 = CHCl_3 + HCl.$$

Unterwirft man Tetrachlorkohlenstoff der Einwirkung von Wasser unter Anwesenheit eines Metalles, so gelangt man ebenfalls zum Chloroform. A. W. Smith[3]) gründet hierauf ein technisches Verfahren zur Herstellung von Chloroform.

Die an anderer Stelle angeführte Reaktion zwischen Schwefelsäureanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff, die von Schützenberger (1869) entdeckt wurde, hat H. Erdmann[4]) im Jahre 1893 zur Darstellung von Phosgen (Kohlenoxychlorid) benützt.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 2\,SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

und es bildet sich somit aus einem Molekül Tetrachlorkohlenstoff ein Molekül Phosgen.

H. Erdmann hat bereits in jenem Jahre hervorgehoben daß, seitdem der Tetrachlorkohlenstoff noch erheblich wohlfeiler als das Chloro-

---

[1]) Georg v. Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie. 2. Aufl. Leipzig u. Wien, F. Deuticke, 1902, S. 137.

[2]) Pharm. Ztg. **41**, 22; nach J. M. Eder und E. Valenta, Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate. Chem. Ind. **20** (1897), 249. Auch M. Klar hat in seinem Bericht über Spiritus, Spirituspräparate etc. für das Betriebsjahr 1895 [Chem. Ind. **19** (1896), 159] auf dieses Verfahren hingewiesen.

[3]) Albert W. Smith in Cleveland, O., Herstellung von Chloroform. Amer. Patent Nr. 753325. Ref. Chem. Revue der Fett- und Harzindustrie **11** (1904), 111.

[4]) H. Erdmann, Ueber die Oxydation des Chloroform mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff. Ber. d. d. chem. Ges. **26** (1893), 1990.

form geworden und auch Schwefelsäureanhydrid als Massenartikel im Handel ist, der Benutzung dieser Reaktion, die unter geeigneten Bedingungen außerordentlich glatt verläuft, nichts mehr im Wege stehe.

Statt des Anhydrids ist es sehr zweckmäßig, die durch Mischen von 4 Teilen Anhydrid mit 1 Teil Monohydrat hergestellte Verbindung, welche als 80%ige rauchende Schwefelsäure käuflich ist und die bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleibt, anzuwenden. Ferner muß man dafür Sorge tragen, daß das Anhydrid mit dem organischen Chlorid sehr gut durchgemischt wird, wofür sich eine von Erdmann für diesen Zweck konstruierte Apparatur eignet.

Für 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden 120 ccm 80%iger rauchender Schwefelsäure angewendet.

Das bei der Reaktion in regelmäßigem Strome sich entwickelnde Phosgen geht durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure hindurch, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten und wird in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmannschen Vorlage verdichtet. Bei den Verbindungen des Apparates muß Glas an Glas stoßen. Das Phosgen verdichtet sich sehr leicht, da es mit anderen Gasen nicht verunreinigt ist.

Die Ausbeute an rohem Phosgen entspricht 90% der Theorie. Das rohe Phosgen wird noch über Schwefelsäure rektifiziert.

Als Rückstand der Phosgenbereitung hinterbleibt als bräunliche Flüssigkeit Pyrosulfurylchlorid ($S_2O_5Cl_2$) und Chlorsulfonsäure ($ClSO_3H$). Das durch Destillation gereinigte Produkt wird zu Sulfurierungszwecken empfohlen.

Das von Sandmann beschriebene Verhalten von Acetylen bezw. Calciumkarbid gegen Tetrachlorkohlenstoff wurde bereits an anderer Stelle erwähnt. Die Elektrizitätsaktiengesellschaft, vormals Schuckert & Co.[1]), in Nürnberg gründete nun hierauf ein Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem Kohlenstoff für Druckerschwärze, Lack, chinesische Tusche etc. Der chemische Vorgang wird (vergl. a. a. O.) durch folgende Formeln erhellt:

$$2\,C_2H_2 + CCl_4 = 5\,C + 4\,HCl$$
$$2\,CaC_2 + CCl_4 = 5\,C + 2\,CaCl_2.$$

[1]) Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert u. Co. Nürnberg, Darstellung von fein verteiltem Kohlenstoff. D.R.P. Nr. 132836 vom 7. März 1901. Ref. Chem. Ztg. **26** (1902), 631. Ueber andere Verfahren, welche die Abscheidung von Kohlenstoff aus Calciumkarbid gestatten, vergl. H. Ditz, Ueber die Abscheidung von Kohlenstoff aus Karbiden und die Bildung des Graphits. Chem. Ztg. **28** (1904), 167.

Man erhitzt zwecks Herstellung von Kohlenstoff entweder das Acetylen unter gleichzeitigem Zusatze von Tetrachlorkohlenstoff oder man bringt ein Karbid der Erdalkalien in glühendem Zustande mit Tetrachlorkohlenstoff in Reaktion. Bei Anwendung von Acetylen wird Halogenwasserstoffsäure erhalten. Das gebildete Calciumchlorid, welches man bei der Anwendung von Karbid erhält, wird nach Beendigung des Prozesses ausgelaugt und der Kohlenstoff (Ruß) von fremden Substanzen durch Schlämmen befreit.

Auf eine recht fragliche Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes zur Reinigung des Holzgeistes bezw. denaturierten Alkohols nach M. M. Carl-Mantrand[1]) sei nur hingewiesen.

Der Vollständigkeit halber sei hier auch die Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes in der Heilkunde [nach den Werken von A. Brestowsky[2]) und E. Merck[3])] kurz angeführt.

Tetrachlorkohlenstoff wird als lokales Anästheticum angewendet: die Narkose tritt rasch ein, dauert aber nicht lange. Ferner ist derselbe gebräuchlich bei Tic douloureux, Dysmenorrhoe, Heufieber und in der Zahntechnik.

C. Einige Bemerkungen über die praktische Bedeutung des Tetrachlorkohlenstoffes.

Aus dem in dieser Monographie, insbesondere im Abschnitt II, Mitgeteilten ist wohl ersichtlich, daß der Tetrachlorkohlenstoff — im Vergleiche zu den bekannten Eigenschaften der gebräuchlichsten Lösungs- bezw. Extraktionsmittel, wie z. B. denen des Benzins, Schwefelkohlenstoffes u. s. w. — besonders viele vorteilhafte Eigenschaften, speziell für eine technische Verwendung als Lösungs- oder Extraktionsmittel, aufzuweisen vermag[4]).

In erster Linie kommt wohl hier in Betracht, daß der Tetrachlorkohlenstoff weder feuergefährlich noch explosiv ist,

---

[1]) Journ. pharm. chim. [6] **2** (1895), 26; Chem. Ztg. Rep. **19** (1895), 228.

[2]) A. Brestowsky, Handwörterbuch der Pharmazie. Wien, W. Braumüller 1893—96, **2**, 685 (beschrieben von Arnold).

[3]) E. Merck, Mercks Index II. Aufl. Abgeschlossen Ende Juli 1902. Darmstadt 1902, S. 63. Hier wird auch angeführt seine Verwendung als Vertilgungsmittel für schädliche Insekten (Getreidewürmer, Reblaus). Die in Mercks Index noch gemachte Bemerkung bezügl. der Anwendung zur Herstellung von Sulfokarbonaten, Xanthogenaten etc. bezieht sich wohl auf den Schwefelkohlenstoff.

[4]) Vergl. noch insbesondere Chem. Revue **10** (1903), 78.

ferner seine einheitliche Natur (konst. Siedep.), seine geringe spezifische Wärme und Verdampfungswärme, sein großes Lösungsvermögen für Fette und viele andere Stoffe, und auch andere, im vorhergehenden näher beschriebene Eigenschaften.

Das in diesem Abschnitte unter A Angeführte gibt wohl ein Bild über die mannigfaltige Art der Verwendbarkeit bezw. Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel und braucht gewiß nicht besonders betont zu werden, daß nur der Vollständigkeit halber die unter B genannten Verfahren verzeichnet wurden.

Nach der heutigen Lage der in Betracht kommenden Umstände dürfte die Einführung des Tetrachlorkohlenstoffes zum Entfetten der Wolle, in chemischen Wäschereien und im Haushalt („Benzinoform") und in manchen Zweigen der Farben- und Kautschukindustrie am aussichtsreichsten sein. Auch manchen der anderen unter A genannten Verfahren kann man einen eventuellen praktischen Erfolg nicht absprechen.

Man würde jedoch die Verwendbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffes als Lösungs- bezw. Extraktionsmittel sehr einseitig — um nicht zu sagen parteiisch — beurteilen, wollte man, wie dies tatsächlich von mancher Seite geschieht, nur die Vorteile, die eine diesbezügliche Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes im Großbetriebe mit sich bringen würde, berücksichtigen, ohne auch jener Momente zu gedenken, welche seiner allgemeinen Einführung gewissermaßen im Wege stehen. Sein hohes spezifisches Gewicht[1]), sein für spezielle Fälle relativ niedriger Siedepunkt[2]), die ihm bis zu einem gewissen Grade zukommenden anästhetisierenden Eigenschaften u. s. w. schwächen schon einigermaßen die oben angeführten Vorzüge ab.

Am meisten steht einer allgemeineren Einbürgerung des Tetrachlorkohlenstoffes sein im Vergleiche mit den gebräuchlichsten Lösungsmitteln noch immer recht hoher Verkaufspreis entgegegen, und es ist wohl insbesondere diesem Umstande zuzuschreiben, wenn heute der Tetrachlorkohlenstoff dem Benzin, Schwefelkohlenstoff u. s. w. noch nicht jene Konkurrenz macht, die aus Gründen der Feuers- und Explosionssicherheit erwünscht wäre.

Der Preis des Tetrachlorkohlenstoffes ist allerdings in den letzten Jahren gesunken, so daß z. B. heute im Deutschen Reiche von der

---

[1]) Vergl. insbesondere W. Zänker, Ein Beitrag zur Benzin- und Tetrachlorkohlenstofffrage. Leipziger Färber-Ztg. **48** (1899), 237.

[2]) H. May, Chem. Ztg. **29** (1905), 758.

Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., ein Kilogramm „technisch reiner" Tetrachlorkohlenstoff für ca. 75 Pf. („schwefelfreier" für 90 Pf.) erhältlich ist; aber auch dieser bedeutet ja noch immer ein Vielfaches desjenigen des Benzins und einiger anderen Lösungsmittel [1]).

Bereits im Jahre 1899 hat A. Ganswindt [2]) erwähnt, daß ein stark chlorhaltiges Produkt zum annähernden Preise des Benzins zu liefern unmöglich ist und es werden sich die Benzinwäscher wohl damit befreunden müssen, daß ein Benzinersatz durch eines der Kohlenstoffchloride teurer sein wird als das alte Benzin. Dafür würden sie auch die Annehmlichkeit haben, mit einem Produkt zu arbeiten, das jede Feuers- und Explosionsgefahr ausschließt, das keine direkte Lebensgefahr in sich birgt, und das sie Schikanen seitens der Polizei, der Baubehörden und der Feuerversicherungen überhebt [3]).

Auch im laufenden Jahre wurde von Plieninger [4]), wie ich

---

[1]) Es erscheint mir zweckmäßig, folgenden Passus aus einem nach „Les corps gras industriels" (1904) in der Farben-Ztg. **9** (1904), 994 erschienenen Referate hier wiederzugeben: „... Man nimmt zumeist an, der Tetrachlorkohlenstoff sei sehr teuer für den Verbrauch, doch ist dies wirklich nicht der Fall. Denn erstens wirkt ein kleines Quantum ebenso lösend wie größere Mengen anderer Lösungsmittel und dann läßt er sich leichter abdestillieren und kondensieren infolge seines niedrigen Wärmekoeffizienten und seiner latenten Verdampfungswärme. Die Dampfspannung des Tetrachlorkohlenstoffes ist fast gleich derjenigen des Benzins, doch viermal niedriger als die des Schwefelkohlenstoffes, deshalb erzielt man auch sowohl mit Tetrachlorkohlenstoff als auch mit Benzin reinere Extraktionsprodukte, welche fast völlig geruchlos sind, als wenn Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angewendet wird... Der Dampf von Tetrachlorkohlenstoff ist zweimal schwerer als Benzin- oder Schwefelkohlenstoffdampf und neunmal schwerer als Wasserdampf, mischt sich daher bedeutend schwieriger mit Luft, und die Verluste sind daher minimal ..." Näheres über die Rentabilität bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff im Vergleiche zu Benzin bezw. Schwefelkohlenstoff vergl. in dem genannten Referat bezw. in der Originalarbeit. — Die oben gemachte Mitteilung über die Geruchlosigkeit der mit Benzin extrahierten Fette steht wohl im Widerspruche zu der insbesondere beim Knochenfett üblichen Anschauung, ich will jedoch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß nach gefälliger mündlicher Privatmitteilung des Herrn Fabrikbesitzer J. Merz, Brünn, nach seinen Beobachtungen der in manchen Fällen insbesondere dem sogenannten „Benzinknochenfett" anhaftende Geruch nicht dem Benzin, sondern irgendwelchen durch Benzin in Lösung gegangenen Substanzen zuzuschreiben ist.

[2]) Ganswindt, Zeitschr. f. angew. Chem. **12** (1899), 537. Vergl. hier auch über die eventuelle technische Verwendbarkeit anderer Kohlenstoffchloride.

[3]) Vergl. diesbezüglich auch O. Brücke, Chem. Revue **12** (1905), 100.

[4]) Plieninger, Chem. Revue **12** (1905), 52.

bereits im Abschnitte I angeführt habe, darauf hingewiesen, daß der Preis des Tetrachlorkohlenstoffes nie auf den Preisstand des Schwefelkohlenstoffes oder Benzins herabgehen werde.

Von A. Haller[1]) und vielen anderen wurde jedoch die Ansicht ausgesprochen, daß es unter Umständen möglich wäre, daß der Preis des Tetrachlorkohlenstoffes demjenigen des Schwefelkohlenstoffes nahe oder gleich komme.

Letzteres scheint insbesondere auch die Ansicht der Mitglieder der „Société industrielle de Mulhouse" zu sein, da dieselbe in einem Preisausschreiben „eine Ehrenmedaille für ein Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff, nach welchem dieser im Preise mit Schwefelkohlenstoff und Benzol konkurrieren kann," verleiht.

Die hier wiedergegebenen sich widersprechenden Ansichten glaube ich darauf zurückführen zu können, daß die ersteren der Ansicht sind, daß es nicht gelingen werde, einen Ersatz für den Schwefelkohlenstoff als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes zu finden. So ist ja beispielsweise nach Plieninger das Verfahren von Combes technisch unrentabel, während Haller diesem Verfahren einen großen Wert beigelegt hat.

In den verschiedenen veröffentlichten Beiträgen, betreffend die technisch-ökonomische Frage einer allgemeineren Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes, fielen die Ansichten, je nachdem Arbeitsgefahr oder Verkaufspreis ausschlaggebend waren, zu Gunsten oder Ungunsten des Tetrachlorkohlenstoffes aus. Eine besondere Ausnahme des diesbezüglichen Urteils rührt von W. Zänker[2]) her. Er bemerkt in einem Beitrage zur Benzin-Tetrachlorkohlenstofffrage: „Der Preis wird immer die größte und die ausschlaggebendste Rolle spielen, besonders wo man sich nachgerade an die Feuergefährlichkeit des Benzins und an die häufigen Unglücksfälle gewöhnt hat."

Dem Tetrachlorkohlenstoff kommt heute wohl ein aktuelles Interesse zu, mit Sicherheit kann man jedoch nur behaupten, daß größtenteils in verschiedenen Zweigen der genannten Industrien Versuche in größerem Maßstabe zwecks Einführung desselben gemacht werden. Von einer „allgemeinen Verwendung" dieses Lösungsmittels kann heute noch nicht die Rede sein, die Fälle, in welchen der

[1]) A. Haller, Les industries chimiques et pharmaceutiques. Paris 1903 I, S. 397.

[2]) W. Zänker, Leipziger Färber-Ztg. (Färberei-Muster-Ztg.) 48 (1899), 237.

Tetrachlorkohlenstoff tatsächlich in technischer Verwendung steht, sind noch zu sehr vereinzelt, um sie verallgemeinern zu dürfen.

Von verschiedenster Seite wurde in den letzten Jahren die erfreuliche Mitteilung gemacht, daß der Tetrachlorkohlenstoff sich den gebräuchlichsten Lösungsmitteln würdig anreiht und in dem umfangreichen Berichte „Die chemische Industrie und die ihr verwandten Gebiete am Ende des 19. Jahrhunderts“ welchen die Redaktion der Chemikerzeitung unter Mitwirkung vieler Fachmänner[1]) bearbeitet hat, wird (auf S. 51 der Sonderausgabe) angeführt: „Die Extraktion der Fette wurde zuerst von dem Franzosen E. Deiß im Jahre 1856 in technisch brauchbarer Weise ausgeführt und schon von 1857 an auch in Deutschland verwendet. Sie geschah anfangs mit Schwefelkohlenstoff, seit 1860 häufiger mit Petroleumdestillaten, in selteneren Fällen auch mit Aether, wozu in den letzten Jahren der nun billige und durch seine Gefahrlosigkeit ausgezeichnete Tetrachlorkohlenstoff getreten ist[2])“.

Auch die Vermehrung der Herstellungsstätten für den Tetrachlorkohlenstoff läßt wohl auf eine baldige weitere Verbreitung dieses

---

[1]) Der Abschnitt „Fette und Oele“ ist wahrscheinlich von Prof. Dr. G. Bornemann-Chemnitz verfaßt worden.

[2]) In Mercks Index II. Aufl. 1902 wird S. 63 angeführt, daß Tetrachlorkohlenstoff (Carboneum tetrachloratum) in der Industrie zum Ersatz für das feuergefährliche Benzin als Waschmittel bezw. als Lösungsmittel für fette Farblacke, Kautschuk, Harze, Nitrocellulose u. s. w. verwandt werde. Ferner als Vertilgungsmittel für schädliche Insekten (Getreidewürmer, Reblaus), zur Herstellung der Patentgummiwaren, seltener zum Ausziehen von Oelsaaten, zum Entfetten von Knochen, Wolle und Putzlappen. — An dieser Stelle möchte ich noch auf folgendes aufmerksam machen: In den verschiedenen Berichten, in welchen auch das Lösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffes für Fette (Fette, Oele und Wachsarten) verzeichnet wird, findet man auch einige Angaben über die spezielle Art des in Lösung gehenden Fettes. So z. B. wird angeführt, daß Paraffin, Ceresin, Stearin, Talg, Vaseline u. s. w. in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind. Ich habe, bis auf einige wenige Fälle (Wollfett, Knochenfett u. s. w.), es vermieden, die diesbezüglich in der Literatur gemachten Angaben wiederzugeben, da die hiermit in Verbindung gebrachte Reinigung der betreffenden Fette — nach den bisherigen praktischen Mitteilungen — noch nicht vollkommen spruchreif ist, und auch nur wenige genauere Daten vorliegen. Ich beschäftige mich zur Zeit mit der Durchführung von Versuchen, betreffend das Lösungsvermögen einiger spezieller Fette in Tetrachlorkohlenstoff und werde hierüber später ausführlich berichten. (Bezüglich der Verteilung eines Stoffes zwischen Tetrachlorkohlenstoff und einem anderen Lösungsmittel sei hier insbesondere auf die Arbeiten von Timofeyew, Chem. Ztg. **22** (1898), 804 und Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **67** (1903), 473 verwiesen.

Produktes in seinem Anwendungsbereiche schließen. So wurde an anderer Stelle bereits die „Acker-Gesellschaft“ angeführt und hier sei noch die „Société des produits chimiques de Marseille-l'Estaque“ [1]) genannt, und es steht wohl außer Frage, daß der Tetrachlorkohlenstoff in absehbarer Zeit für manche Industriezweige eine größere Bedeutung erlangen wird [2]).

Schlußwort.

Im vorstehenden habe ich versucht die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Bildung, Herstellung, Eigenschaften, Untersuchung und Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes kurz und übersichtlich wiederzugeben.

Berücksichtigt man die große Zahl von Literaturquellen, aus denen das in der vorliegenden Monographie Enthaltene geschöpft wurde, wird man es wohl dem Verfasser derselben nicht übelnehmen, wenn trotz seines Vorsatzes, streng systematisch vorzugehen, hie und da die Einteilung nicht vollständig eingehalten werden konnte. Allerdings reihte sich der größte Teil des Materiales gebieterisch in den einen oder anderen Abschnitt ein, so manche Literaturangabe war jedoch ihrem Inhalte nach für verschiedene Abschnitte passend, und es blieb daher ganz dem Ermessen des Verfassers anheimgestellt, die zweckmäßigere Stelle für dieselbe zu finden. Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, chemische Prozesse so weit als möglich durch Reaktionsgleichungen anschaulich zu machen.

Bei der großen Anzahl der Werke und Zeitschriften chemischen und chemisch-technischen Inhaltes wäre es wohl unrichtig zu behaupten, daß die diesbezügliche Literatur vollständig berücksichtigt wurde; ich

[1]) Vergl. W. Vieweg, Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Diese Sammlung Bd. X, Heft 5/6 (1905), S. 205. Auch hier wird betont, daß der Tetrachlorkohlenstoff wegen seiner Unentzündbarkeit als Fettlösungsmittel Benzin und Schwefelkohlenstoff immer mehr verdrängt.

[2]) Ich möchte noch hier auf folgende nach Fertigstellung des Vortrages mir bekannt gewordene Arbeiten verweisen: J. Thomsen, Die numerischen Resultate einer systematischen Untersuchung über die Verbrennungs- und Bildungswärme flüchtiger organischer Verbindungen. Zeitschr. physik. Chem. **52** (1905). 343 und W. Timofeyew, Studien über Bildungswärmen von Gemischen und nicht wässerigen Lösungen. Iswiestja d. Kiewer Inst. **1905**, 1–340. Chem. Zentralbl. **1905**, II, 429—438.

glaube jedoch irgendwelche bedeutendere Arbeit, auch wenn mir dieselbe im Original bezw. auch als Referat nicht zugänglich gewesen war, nicht unvermerkt gelassen zu haben.

Der am Titelblatte dieser Monographie bezw. dieses „Vortrages" — allerdings kommt hier diesem Worte, wie die meisten Hefte dieser Sammlung beweisen, eine ganz andere als die sonst übliche Bedeutung zu — hervorgehobenen Berücksichtigung einer speziellen Verwendungsart des Tetrachlorkohlenstoffes wurde, so weit dies mit Rücksicht auf den Leserkreis dieser Sammlung zweckmäßig erschien, sowohl im Abschnitte IV, wie auch in den zwei früheren zur Genüge Rechnung getragen.

Der Inhalt des Abschnittes I dürfte, wohl wegen der dort verzeichneten und teilweise kritisch gesichteten insbesondere neuesten Literaturangaben, so manchem Leser willkommen sein, da meines Wissens ein ähnlicher dieses Gebiet umfassender Bericht bisher nicht erschienen ist.

Vor der Durchführung der letzten Fahnenkorrektur habe ich mich mit einigen Fragen wissenschaftlicher bezw. technischer Natur an Herrn Direktor Th. Plieninger der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., gewendet. Die mir vom Herrn Direktor Plieninger in Beantwortung meiner Fragen in äußerst entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellten Privatmitteilungen wurden, soweit dies nicht mit besonderen technischen Schwierigkeiten verbunden gewesen war, im Text bezw. Fußnotenteile dieser Monographie wörtlich — selbstverständlich stets unter genauer Quellenangabe — eingeschaltet. Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle Herrn Direktor Plieninger für die mir gemachten sehr wertvollen Mitteilungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zum Schlusse möchte ich mir noch erlauben darauf hinzuweisen, daß ich auf verschiedene in diesem Vortrage vorhandene Lücken, insbesondere das Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes gegen verschiedene Agenzien und die Untersuchung desselben betreffend, auf Grund experimentellen Materiales an anderer Stelle bald zurückkommen werde.

Die Phasentheorie und ihre Anwendung.

Von

Dr. Julius Meyer,
Privatdozent a. d. Universität Breslau.

Mit 23 Abbildungen.

Wenn sich in einem System ein chemischer Vorgang ungehindert abspielt, so tritt nach kürzerer oder längerer Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen den reagierenden und den entstandenen Stoffen ein. Herrscht in einem homogenen (gleichteiligen) Systeme Gleichgewicht, z. B. in einer Lösung oder in einem Gemische mehrerer Gase, so wird dieses Gleichgewicht als ein homogenes bezeichnet. Ein solches liegt also vor, wenn z. B. Wasserstoff und dampfförmiges Jod bei höherer Temperatur aufeinander unter Jodwasserstoffbildung gewirkt haben. Ein homogenes Gleichgewicht haben wir ferner, wenn $^1/_3$ Mol Essigsäure, $^1/_3$ Mol Aethylalkohol, $^2/_3$ Mol Wasser und $^2/_3$ Mol Essigsäureäthylester miteinander gemischt werden. Denn das ganze System ist homogen, und der angegebene Zustand wird erreicht, wenn wir 1 Mol Essigsäure mit 1 Mol Aethylalkohol verestern, oder wenn wir 1 Mol Essigsäureäthylester mit 1 Mol Wasser verseifen.

Die zweite Gruppe der Gleichgewichtszustände umfaßt alle diejenigen, welche sich in heterogenen Systemen einstellen, d. h. in Systemen, welche aus mehreren, in sich homogenen, aber voneinander durch Trennungsflächen geschiedenen Teilen bestehen. Ein heterogenes Gleichgewicht herrscht z. B. in einer gesättigten Salzlösung, welche überschüssiges ungelöstes Salz enthält, oder zwischen Eis und Wasser von 0° C. oder zwischen Calciumkarbonat und seinen Dissoziationsprodukten, nämlich Calciumoxyd und Kohlendioxyd (von bestimmter Tension).

Ueberblickt man die verwirrend große Anzahl der heterogenen Gleichgewichte, welche sich in den verschiedensten Formen darbieten, so sucht man bald nach einem Wegweiser durch dieses große Gebiet. Dieser Führer und dieses Klassifikationsmittel ist uns in der Phasen-

regel gegeben. Zugleich lehrt uns die Phasenregel aber auch die Bedingungen kennen, unter denen ein heterogenes Gleichgewicht bestehen kann.

Der Begriff der Phase und die Phasentheorie sind von dem amerikanischen Physiker Willard Gibbs[1]) aufgestellt worden. Um die Bearbeitung der heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre aus haben sich Bakhuis Roozeboom, Bancroft, van't Hoff und Meyerhoffer verdient gemacht.

Die Phasenregel.

Liegt vor uns ein im Gleichgewichte befindliches heterogenes System, so müssen wir zweierlei beachten:

1. Die Phasen des Systems und ihre Anzahl.
2. Die unabhängigen veränderlichen Größen des Systems.

Da die Phasenregel eine Beziehung zwischen diesen beiden Gruppen gibt, so ist eine genaue Definition des Begriffes der Phase und der unabhängigen Veränderlichen des Systems von Wichtigkeit.

Als Phasen bezeichnen wir die in sich homogenen Teile eines heterogenen Systemes. Sie haben in sich völlig gleiche Eigenschaften und unterscheiden sich dadurch voneinander. In dem heterogenen System Eis-Wasser liegen demnach zwei Phasen vor, nämlich Wasser und Eis, die nebeneinander existieren, die koexistieren. Lösen wir in Wasser Salz auf, so liegt eine flüssige Phase vor, nämlich die Lösung. Der darüber befindliche Dampf der Lösung ist eine zweite Phase, eine gasförmige. Ist die Lösung gesättigt, so scheidet sich beim Abkühlen ein Teil des gelösten Salzes ab, wodurch eine dritte Phase auftritt, eine feste. Die Phasen, aus denen ein heterogenes System sich aufbaut, sind also entweder fest, oder flüssig, oder gasförmig. Die Anzahl der gasförmigen Phasen kann nie größer als eins sein, da zwei oder mehr Gase sogleich ineinander diffundieren und ein homogenes Gemisch bilden. Besitzt ein heterogenes System keine gasförmige Phase, so spricht man wohl auch von einem „kondensierten Systeme". Die Anzahl der festen und der flüssigen Phasen ist in den heterogenen Systemen nicht beschränkt. Wasser und Aether bilden, miteinander gemischt, zwei Schichten, d. h. zwei flüssige Phasen. Eine Lösung kann mit verschiedenen Salzen gesättigt sein und dieselben am Boden liegen haben. Dann sind ebensoviel feste Phasen vor-

[1]) Trans. Connecticut Acad. III. Deutsch von W. Ostwald (1892).

handen wie Bodenkörper. Rhombischer und monokliner Schwefel sind zwei verschiedene Phasen, die bei der Umwandlungstemperatur 95,6° miteinander im Gleichgewicht stehen und ein heterogenes Gleichgewichtssystem bilden.

In einem heterogenen Gleichgewichte müssen also die verschiedenen Phasen miteinander im Gleichgewichte stehen. Ferner muss in jeder einzelnen Phase Gleichgewicht bestehen. Betrachtet man das Gleichgewicht einer einzelnen Phase ohne Rücksicht auf die andere, so hat man ein homogenes Gleichgewicht, so daß dasselbe als Spezialfall der heterogenen betrachtet werden kann.

Es ist zu beachten, daß in einem heterogenen System eine Phase nur in Bezug auf eine bestimmte andere Phase im Gleichgewichte ist. Eine ungesättigte Salzlösung z. B. ist wohl mit seinem Dampf im Gleichgewicht, nicht aber mit seinem Bodenkörper. Ganz entsprechend bildet Acetaldehyd mit seinem Dampf ein heterogenes Gleichgewicht. Wird jedoch sein Polymerisationsprodukt, der Paraldehyd, als neue Phase hinzugefügt, so tritt ein ganz anderes heterogenes Gleichgewicht auf.

Es war oben angegeben worden, daß neben den Phasen auch die unabhängigen veränderlichen Größen des Systems von Bedeutung sind. Diese Variabeln lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste enthält die unabhängig veränderlichen Bestandteile, aus denen das System aufgebaut ist. W. Gibbs bezeichnet diese Veränderlichen als die „Komponenten" des Systems. Die zweite Gruppe der Variabeln umfaßt die übrigen Eigenschaften des Systems, welche unabhängig variiert werden können. Hierher gehört, den Umständen entsprechend, die Temperatur, der Druck, die Konzentration der Phasen, elektrische und magnetische Verschiedenheiten, Verschiedenheiten des optischen Verhaltens, wie z. B. Rechts- und Linksaktivität, etc.

Die Komponenten sind die unabhängigen veränderlichen Bestandteile, aus denen das System mit allen seinen Phasen aufgebaut ist. „Unabhängige Bestandteile sind jene Stoffe, welche notwendig und hinreichend sind, um unter den Versuchsbedingungen (d. h. innerhalb der in Betracht gezogenen Zeit, Mengenverhältnisse, Druck- und Temperaturgrenzen).

1. Die Gleichgewichtszustände des Systems aufzubauen und
2. beim Gleichgewichte die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase auszudrücken" [1]).

[1]) R. Wegscheider, Zeitschr. physik. Chem. **43**, 89—92.

Im System Eis-Wasser-Wasserdampf sind alle drei Phasen aus der chemischen Verbindung H_2O aufgebaut, so daß diese als die Komponente des Systems zu betrachten ist. Es steht uns jedoch nichts im Wege, in diesem Falle als unabhängigen Bestandteil oder Komponente des Systems nur den Wasserstoff zu betrachten. Dann ist der noch im System vorkommende Sauerstoff nicht mehr unabhängig variabel, sondern nach bekannten stöchiometrischen Gesetzen durch die Menge des vorhandenen Wasserstoffes bestimmt. Andererseits können wir jedoch auch, wenn es die Umstände erfordern sollten, den Sauerstoff als Komponente betrachten. Am einfachsten und bequemsten ist es bei diesem Dreiphasensystem jedoch wohl, wenn das Wasser als unabhängige Veränderliche betrachtet wird.

Liegt ein heterogenes System vor, welches ein Gleichgewicht zwischen einem Salze, seiner gesättigten Lösung und deren Dampf darstellt, so sind als Komponenten das Salz und Wasser zu bebetrachten.

Es könnte den Anschein haben, als wenn die Bestimmung der Komponenten eines Systems im Gegensatz zur Bestimmung der Phasen eine schwierige Sache wäre. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Zu beachten ist, daß es sich um wirkliche und nicht etwa um scheinbare Gleichgewichte handelt, wie im Wasserstoff-Sauerstoffgemisch.

Es fragt sich nun, warum die das System aufbauenden Komponenten als variable Größen zu betrachten sind. Dies geschieht aus dem Grunde, weil die Komponenten zwar nicht ihre Gesamtmenge, wohl aber ihre Konzentration innerhalb des Systems von Phase zu Phase verändern. Im Eis-Wasser-Wasserdampfsystem ist die einzige Komponente H_2O in allen drei Phasen mit anderer Konzentration enthalten. Während die Konzentration hier von Phase zu Phase sprungweise wechselt, kann sie sich innerhalb einer Phase mit der Temperatur und dem Drucke kontinuierlich ändern [1]).

Die Phasenregel gibt, wie angedeutet wurde, einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Phasen eines Systems und der Anzahl der unabhängigen Variabeln. Zu den unabhängigen veränderlichen Größen soll vorläufig neben den Komponenten nur der Druck und die Temperatur gezählt werden. Magnetische und elektrische Differenzen

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 572, hat versucht, den Begriff der unabhängigen Bestandteile aus der Phasenregel auszuscheiden. Er führt dafür die „komponierenden Phasen“ ein.

sind vorläufig ohne alle Bedeutung, während optische Verschiedenheiten auftreten können und dann in Betracht gezogen werden müssen.

In welchem Zusammenhange steht nun die Anzahl der Phasen eines im heterogenen Gleichgewichte befindlichen Systemes mit der Anzahl der Komponenten und mit dem zugehörigen Drucke und der Temperatur?

Die Anzahl der Komponenten des Systems, der unabhängigen Bestandteile, soll stets mit n bezeichnet werden. Da wir den Druck und die Temperatur, welche ja den Gleichgewichtszustand des Systems ebenfalls mit bestimmen, auch als unabhängige Veränderliche auffassen, so haben wir im ganzen zur Bestimmung des Systems $(n + 2)$ Variable.

Die Anzahl der Phasen soll nun gleich r gesetzt und dann untersucht werden, ob r und $n + 2$ in irgend einer Beziehung stehen. Unter der gerechtfertigten Annahme, daß in jeder Phase sämtliche Komponenten vorkommen, wenn auch häufig in ganz minimalen Quantitäten, wird die Zusammensetzung einer beliebigen Phase in gesetzmäßiger Weise von diesen n Komponenten, resp. von deren Konzentrationen c_1, c_2, $c_3 \ldots c_n$, und von Druck und Temperatur abhängen, also von den $n + 2$ Variabeln. Es muß also irgend eine Funktion geben, welche die in dieser Phase auftretenden Variabeln miteinander verknüpft, z. B.

$$\varphi\,(c_1,\ c_2,\ c_3 \ldots c_n,\ p,\ T) = 0,$$

wo c die Konzentration der Komponenten in der betreffenden Phase, p den Druck und T die Temperatur bedeutet. Eine derarte Beziehung zwischen den $n + 2$ Variabeln muß sich nun für jede Phase aufstellen, wenn auch nicht immer verwirklichen lassen. Da das System nun r Phasen enthält, so resultieren im ganzen auch r derartiger Zustandsgleichungen, durch welche dann die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase und das Gleichgewicht des ganzen Systems bestimmt ist.

Sollen nun sämtliche Variabeln eindeutig bestimmt werden, d. h. soll jede veränderliche Größe des Systems, also Konzentration der Komponenten, Druck und Temperatur, nur einen einzigen bestimmten Wert besitzen, so sind zur Bestimmung der $(n + 2)$ Variabeln auch $(n + 2)$ Zustandsgleichungen, resp. Phasen erforderlich. Also nur in dem Falle, daß die Anzahl der Phasen r gleich der Anzahl der Komponenten, vermehrt um 2, ist, nur in diesem Falle ist das System eindeutig bestimmt und keine Variation möglich. Jeder Variabeln kommt für diesen speziellen Fall ein bestimmter Wert zu.

Es tritt nun sehr häufig der Fall ein, daß die Anzahl der Phasen kleiner ist als die Anzahl der Variabeln,

$$r < n + 2.$$

Dann bleiben ein oder mehrere Variabeln innerhalb gewisser Grenzen unbestimmt und können verschiedene Werte annehmen. In diesem Falle besitzt das System eine oder mehrere „Freiheiten", nach denen es sich verändern kann. Die Anzahl der Freiheiten soll durch F ausgedrückt werden, und es ergibt sich dann

$$F + r = n + 2 \quad \text{oder} \quad F = n + 2 - r.$$

Dieses ist die allgemeinste Formulierung der Phasenregel. Die Anzahl der Freiheiten eines im Gleichgewichte befindlichen heterogenen Systems ist gleich der Differenz zwischen der Anzahl der Komponenten und derjenigen der Phasen, vermehrt um 2.

Die Anzahl der Freiheiten kann nun zwischen Null und einer höheren Zahl variieren, welche von dem betreffenden System abhängt. Ist F, die Anzahl der Freiheiten des Systems, gleich Null, so ist das System, wie oben ausgeführt wurde, eindeutig bestimmt, jeder Variabeln kommt nur ein einziger bestimmter Wert zu. Ein derartiges System heißt ein „nonvariantes". Liegt ein heterogenes Gleichgewicht vom Freiheitsgrade 1 vor, so ist eine unabhängige veränderliche Größe einer Veränderung innerhalb gewisser Grenzen fähig. In einem solchen „monovarianten" Systeme kann also z. B. der Druck geändert werden, während die übrigen Variabeln, wie Temperatur und Konzentration, davon abhängig sind. Ebenso kann die Temperatur als einzige Variable sich ändern u. s. w. In jedem Falle ist eine dieser Größen unabhängig veränderlich. Die Werte der übrigen Variabeln hängen dann von dem Werte dieser Größe ab. Ganz entsprechend können sich in einem „divarianten" Systeme zwei Größen unabhängig voneinander ändern, z. B. Druck und Temperatur, oder Temperatur und Konzentration u. s. w. Die Bedeutung der „trivarianten", „tetravarianten" Systeme u. s. w. ergibt sich dann von selbst.

In der allgemeinen Gleichung der Phasenregel

$$F = n + 2 - r$$

wird für nonvariante Systeme $F = 0$ und damit

$$r = n + 2.$$

Die Anzahl der Phasen ist um 2 größer als die Anzahl der Komponenten. In diesem Falle ist keine Variation der Unabhängigen

möglich. Er tritt nur bei ganz bestimmter Temperatur, bei einem ganz bestimmten Drucke und bei ganz bestimmten Konzentrationen der Komponenten in den Phasen des Systemes auf. Die chemische Verbindung H_2O ist eine Komponente und kann in drei Phasen auftreten, als Eis, als flüssiges Wasser und als Wasserdampf. Treten diese drei Phasen nebeneinander auf, so wird, da $r = 3$ und $n = 1$ ist, $F = 0$, d. h. die Koexistenz dieser drei Phasen ist nur bei einem bestimmten Drucke und bei einer bestimmten Temperatur möglich, nämlich, wie der Versuch lehrt, bei 4,6 mm und 0,0076° C. Bei dem Versuche, die Temperatur oder den Druck zu verändern, verschwindet eine Phase.

Der Punkt, in dem sich $n + 2$ Phasen im Gleichgewichte befinden, wird ein „Multipelpunkt" genannt, nach der Anzahl der koexistierenden Phasen. Eis, Wasser und Wasserdampf sind also nur

Fig. 1.

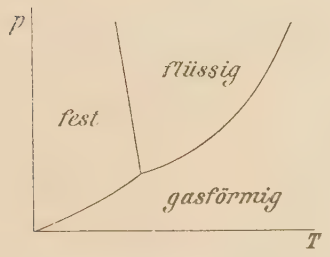
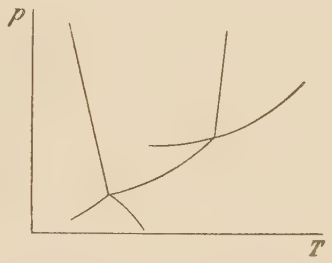


Fig. 2.



im „Tripelpunkte" nebeneinander existenzfähig. Sehr charakteristisch nehmen sich diese Multipelpunkte im p-T-Diagramm aus. Es sind die Schnittpunkte der verschiedenen Tensionskurven. Bei Einkomponentensystemen können demnach Tripelpunkte auftreten, Fig. 1, bei Zweikomponentensystemen Quadrupelpunkte, Fig. 2, bei Dreikomponentensystemen Quintupelpunkte, u. s. w.

Für monovariante Systeme ist $F = 1$ und daher

$$r = n + 1.$$

Das System ist vom Freiheitsgrade 1. Eine Variable kann unabhängig geändert werden. Gewöhnlich wählt man dafür die Temperatur, von der dann der Druck u. s. w. abhängt. Im heterogenen Gleichgewichte Wasser-Wasserdampf ist die Anzahl der Komponenten $n = 1$, die Anzahl der Phasen $r = 2$, so daß die Gleichung eines monovarianten Systems identisch wird.

Ein anderes Beispiel liegt in dem dissoziierten kohlensauren

Kalke vor. Wir haben ein System von drei Phasen, nämlich $CaCO_3$, CaO und CO_2. Die Komponenten sind CaO und CO_2, so daß das System univariant ist. Es kann auch die Temperatur sehr stark variiert werden, ohne daß sich die Anzahl der Phasen vermehrt oder vermindert. Es ändert sich nur die Tension der abgespaltenen CO_2 und die Quantitäten CaO und $CaCO_3$.

Bei den divarianten Systemen ist $F = 2$, und daher wird

$$r = n,$$

die Anzahl der Phasen ist gleich der Anzahl der Komponenten. In diesem Falle können also Druck und Temperatur unabhängig voneinander variiert werden. Ein Beispiel ist der Wasserdampf. Wenn derselbe langsam zusammengepreßt oder ausgedehnt wird, so bleibt die Temperatur zwar konstant, aber der Druck ändert sich. Andererseits können wir den Dampf erwärmen und den Druck konstant halten, und schließlich sowohl Druck wie Temperatur verändern. Beide Variable sind voneinander unabhängig, das System kann in zwei Richtungen Veränderungen erleiden, ohne daß sich die Anzahl der Phasen verändert. Es ist für diesen speziellen Fall zu bemerken, daß die Kompression und die Abkühlung des Wasserdampfes in dem Kondensationspunkte eine untere Grenze hat. Es tritt dann flüssiges Wasser, d. h. eine zweite Phase auf, und das System ist nur noch univariant.

In trivarianten Systemen muß neben p und T noch eine dritte Variable vorhanden sein, und das ist die Konzentration einer Komponente. Haben wir ein dampfförmiges Gemisch von Alkohol und Wasser, so besteht diese eine Phase aus zwei Komponenten, so daß $F = 3$ ist. In dieser Phase kann, wie beim Wasserdampf, sowohl der Druck wie auch die Temperatur geändert werden (bis zum Eintritt der Kondensation). Außerdem kann aber auch die Zusammensetzung dieser Phase variieren, d. h. die Konzentration des Wasserdampfes, resp. des Alkoholdampfes. Wird der Wasser-Alkoholdampf teilweise kondensiert, so tritt eine neue Phase auf, das System wird divariant. Scheidet sich Eis als dritte Phase ab, so liegt ein univariantes System vor, und schließlich, wenn noch fester Alkohol als vierte Phase auftritt, ein nonvariantes System.

Von den variabeln, unabhängigen Eigenschaften des Systems waren bisher nur Druck und Temperatur in Betracht gezogen worden. Neben diesen beiden „thermodynamischen" Veränderlichen wollen wir nun auch die optischen Eigenschaften in Erwägung ziehen, speziell

die optische Aktivität. Es sollen also die rechts- und die linksdrehenden Modifikationen einer Substanz als verschiedene Phasen einer Komponente betrachtet werden. Die Summe der unabhängigen Variabeln des Systems ist dann nicht mehr gleich $(n + 2)$, sondern gleich $(n + 3)$, nämlich n Komponenten + Temperatur + Druck + optische Aktivität. Die allgemeine Form der Phasenregel lautet dann

$$F = n + 3 - r.$$

Liegt ein nonvariantes Zweikomponentensystem vor, z. B. H_2O und $NaClO_3$, so müssen fünf Phasen vorhanden sein, und das sind in diesem Falle: Dampf, Lösung, r-$NaClO_3$, l-$NaClO_3$ und Eis [1]).

Da die optischen Differenzen in heterogenen Gleichgewichten bisher so gut wie keine Beachtung gefunden haben, so wollen wir auch nur den Druck und die Temperatur des Systems als unabhängige Variable betrachten und daher die Phasengleichung nur in der Form

$$F = n + 2 - r$$

anwenden.

Ein im Gleichgewichte befindliches heterogenes System, das aus r Phasen und n Komponenten besteht, kann innerhalb gewisser Grenzen $(n + 2 - r)$ voneinander unabhängige Veränderungen erleiden.

Auf Grund der oben entwickelten Phasenregel sollen nun sämtliche heterogenen Gleichgewichte klassifiziert werden, und zwar nach der Anzahl der Komponenten. Man erhält dann also die Einkomponentensysteme, die Zweikomponentensysteme, die Drei- und die Vierkomponentensysteme. Innerhalb jeder Gruppe stehen die nonvarianten Systeme an erster Stelle. Dann folgen die univarianten, die divarianten Systeme u. s. w.

Was die angeführten Beispiele betrifft, so sind, wenn irgend möglich, stets die neuesten Untersuchungen berücksichtigt, ohne indessen einen Anspruch auf Vollständigkeit zu machen [2]).

Systeme aus einer Komponente.

Die Anzahl der möglichen Gleichgewichtszustände läßt sich hier nicht von vornherein bestimmen. Der Gaszustand liefert stets nur

---

[1]) van't Hoff, B. B. **35**, 4253. R. Wegscheider, Zeitschr. physik. Chem. **43**, 89, 93; **45**, 697, 740; **49**, 229. A. Byk, Zeitschr. physik. Chem. **45**, 464; **47**, 223; **49**, 233. van Laar, Zeitschr. physik. Chem. **47**, 228.

[2]) Eine sehr vollständige Zusammenfassung der heterogenen Gleichgewichte cf. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Vieweg, Braunschweig 1901.

eine Phase, da mehrere Gase sofort ineinander diffundieren und sich erst nach erfolgter Diffusion im Gleichgewichte befinden. Ob eine Komponente in zwei flüssigen Phasen auftreten kann, ist nicht unwahrscheinlich. Es wäre denkbar, daß zwei isomere Zustände in flüssiger Form bestehen könnten, welche sich nicht in allen Verhältnissen mischten. Da aber ein derartiges Beispiel noch nicht bekannt ist, so soll die Annahme gemacht werden, daß eine Komponente auch nur in einer flüssigen Phase auftreten kann. Im festen Zustande schließlich ist das Auftreten mehrerer Phasen eine bekannte Tatsache. Man spricht dann bekanntlich von „Polymorphismus", wie beim Schwefel, Ammoniumnitrat u. s. w.

Bezeichnet S (solidus) eine feste Phase, L (liquidus) eine flüssige und G eine gasförmige, so erhalten wir bei den Einkomponentensystemen folgende Phasenkombinationen:

1. Divariant: S L G
2. Monovariant: S_1S_2, S_1L, S_1G, LG
3. Nonvariant: $S_1S_2S_3$, S_1S_2L, S_1S_2G, SLG.

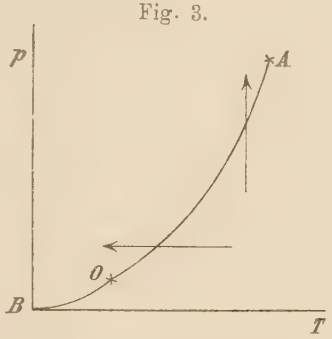
Die physikalischen und physikochemischen Eigenschaften der divarianten Einkomponentensysteme, nämlich des festen, flüssigen und gasförmigen Zustandes sind so bekannt, daß diese Systeme hier übergangen werden können, umsomehr, als sie auch gar keine heterogenen Systeme, sondern homogene darstellen.

Wir gehen daher gleich zum Gleichgewichte zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase über. Nach der Phasenregel besitzt ein Einkomponentensystem in zwei Phasen einen Freiheitsgrad. Es kann also z. B. die Temperatur geändert werden. Dann steigt oder fällt der Druck des Systems, da er nicht unabhängig, sondern eine Funktion der Temperatur ist, zugleich mit der Temperatur. Jede Flüssigkeit zeigt also bei bestimmter Temperatur auch einen bestimmten Dampfdruck, was die Erfahrung bestätigt. Die Beziehung zwischen Druck und Temperatur wird in den monovarianten Systemen durch eine Kurve gegeben, welche im p-T-Diagramm folgende Gestalt hat, Fig. 3.

Die Kurve steigt mit wachsender Temperatur immer steiler an, wächst jedoch nicht ins Unendliche, sondern ist durch einen Punkt A begrenzt, welcher dem kritischen Punkte entspricht. Andererseits wird die Tensionskurve durch den Erstarrungspunkt O abgeschlossen. Hier geht die Dampfspannungskurve in die Kurve über, welche das Gleichgewicht zwischen der erstarrten Komponente (festen Phase) und dem Dampfe darstellt.

Die Dampfdruckkurve zerlegt das Zeichenfeld in zwei Gebiete. Das untere Feld, rechts von AO, umfaßt die p-T-Werte, bei denen die Komponente gasförmig ist, das obere, links von der Kurve, diejenige, bei denen die flüssige Phase existenzfähig ist. Gehen wir von einem Punkte des Gasfeldes aus, so können wir sowohl p, als auch unabhängig davon T variieren. Wird der Druck bei konstantem T gesteigert, so bewegen wir uns in einer geraden Linie aufwärts, welche die Gleichgewichtskurve flüssig-gasförmig schneidet. In diesem Schnittpunkte tritt also die zweite Phase auf. Hier sind nun p und T nicht mehr unabhängig voneinander, denn das System hat ja nur noch eine Freiheit. Der Druck p, bei welchem Kondensation stattfindet, ist also schon im voraus gegeben durch die Kondensationstemperatur. In diesem Punkte bleiben p und T so lange konstant, wie zwei Phasen vorhanden sind. Bei dem Bestreben, den Druck weiter zu erhöhen, verschwindet die Gasphase nach und nach, bis nur noch die flüssige Phase vorhanden ist. Dann hat das System wiederum zwei Freiheiten, Druck und Temperatur sind unabhängig voneinander. Ganz analoge Verhältnisse treffen wir an, wenn wir von einem andern Punkte des Gasfeldes ausgehen und das System bei konstantem Druck abkühlen. Es wird die Gleichgewichtskurve geschnitten, wobei Verflüssigung auftritt, das System ist dann monovariant. Nach dem Verschwinden der Gasphase kann weitere Temperaturerniedrigung erfolgen und wir bewegen uns frei im Flüssigkeitsfelde.

Fig. 3.



Es ist nun nicht erforderlich, daß beim Uebergange aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen die Kurve AO geschnitten werden muß. Der Uebergang kann auch kontinuierlich erfolgen. Geht man z. B. von einem Punkte rechts oberhalb A aus, so befindet man sich unzweifelhaft im Gasfelde. Durch Temperaturerniedrigung kommt man dann, ohne OA zu schneiden, in unzweifelhaft flüssiges Gebiet. Auf diesem Wege ist es also möglich, durch kontinuierliche Aenderung des Systems aus dem gasförmigen Zustande zum flüssigen zu gelangen und umgekehrt, wie dies bei Untersuchung der kritischen Erscheinungen häufig realisiert worden ist.

Gehen wir nun nochmals von einem Punkte des Gasfeldes in Fig. 3 aus und ändern wir p und T in beliebiger Weise. Dann er-

geben sich Kurven von allerlei Gestalten. Schneiden diese Kurven aber die Gleichgewichtskurve OA, so tritt unter normalen Verhältnissen die flüssige Phase auf, und p und T sind nicht mehr unabhängig voneinander.

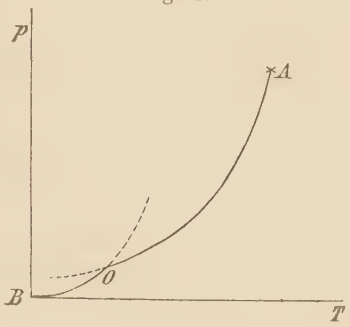
Die Kurve AO gibt die normale Begrenzung der beiden Gebiete an. Unter gewissen Bedingungen kann diese Grenze jedoch überschritten werden, ohne daß eine zweite Phase auftritt. Derartige Zustände nennt man dann labile. Mit diesem Begriff soll der Zustand bezeichnet werden, der wohl in sich stabil ist, aber keine Berührung mit einer andern Phase verträgt. Die Labilität derartiger Phasen und das Ueberschreiten der Grenzkurven ist darauf zurückzuführen, daß das Auftreten der neuen Phase Verzögerung erleidet. Unter gewissen Bedingungen, die z. B. beim Siedeverzug eintreten, kann die Gleichgewichtskurve um ein mehr oder weniger großes Stück überschritten werden. Dann tritt aber plötzlich die Dampfphase auf und die Temperatur der flüssigen Phase sinkt, bis der Schnittpunkt mit der p-T-Kurve erreicht ist. Anderseits kann auch Dampf abgekühlt oder komprimiert werden, ohne daß beim Erreichen und Ueberschreiten der Grenzkurve Verflüssigung eintritt. Derartiger Dampf wird dann als unterkühlter oder übersättigter bezeichnet. Durch Hinzufügen einer sehr geringen Menge der zweiten Phase, durch „Impfen", wird der labile Zustand rasch aufgehoben und es tritt das wirkliche Gleichgewicht ein.

Die Gleichgewichte zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase haben erst spät die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, da der Dampfdruck der festen Körper meistens sehr klein ist und häufig ganz bezweifelt wurde. In den letzten Jahren ist man jedoch so weit gekommen, daß man reichlich Beweise für die Dampftension selbst schwer schmelzbarer Substanzen gefunden hat. Quantitative Messungen über die Größe der Tension bei festen Substanzen sind zuerst am Eis, Benzol und an der Essigsäure gemacht worden. Diese und andere Untersuchungen haben ergeben, daß jeder feste Stoff bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Dampfdruck hat. Die Gleichgewichtsverhältnisse liegen demnach im System fest-gasförmig ganz entsprechend wie bei flüssig-gasförmig. Die Gleichgewichtskurve im p-T-Diagramm, Fig. 3, verläuft einerseits im absoluten Nullpunkte. Denn bei der absoluten Temperatur Null besitzen die Stoffe wahrscheinlich keinen Dampfdruck mehr. Bei den meisten festen Stoffen ist die Tension aber praktisch schon lange vorher gleich Null geworden. Auf der andern Seite wird die Gleichgewichtskurve durch den Schmelzpunkt O

der festen Phase begrenzt. Der Uebergang der Sublimationskurve in die Verdampfungskurve ist kein kontinuierlicher. Es besteht hier vielmehr eine Unstetigkeit, ein Knick, da sich zwei Kurven schneiden. Im Schmelzpunkt O muß p und T für beide Systeme gleich sein und Gleichgewicht zwischen der festen, flüssigen und dampfförmigen Phase herrschen. Es fragt sich nun, ob beim Verfolgen der Sublimations- und Verdampfungskurve im Punkte O stets Schmelzen, resp. Erstarren eintritt. Das ist durchaus nicht immer der Fall. Wasser kann beträchtlich unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß es erstarrt. Die Untersuchung derartiger unterkühlten Flüssigkeiten hat ergeben, daß man solche labilen Gleichgewichte einfach als Gleichgewichtssysteme betrachten kann, welche auf der Verlängerung der Verdampfungskurve über O hinaus liegen.

Wie sich aus Fig. 4 ergibt, besitzen dann die feste und die flüssige Phase verschiedene Tensionen bei derselben Temperatur, können aber nicht nebeneinander im Gleichgewichte bestehen. Von den beiden Phasen ist die mit kleinerer Tension die beständigere, weil diejenige mit größerer Dampfspannung zu dieser hinüberdestilliert und sich so in diese umwandelt. Demnach ist unterhalb des Schnittpunktes die feste Phase die stabilere, und jenseits O die flüssige.

Fig. 4.



Gehen wir nun wiederum von einem Punkte des Gasfeldes aus, so hat das System zwei Freiheiten. Beim Auftreffen auf die Sublimationskurve BO tritt die feste Phase auf und wir können ganz analoge Betrachtungen anknüpfen, wie bei der Dampfspannungskurve.

Schließlich existiert noch eine Gleichgewichtskurve für das System fest-flüssig, die den beiden anderen ganz analog ist. Diese Schmelzkurve endigt einerseits im Punkte O. Denn hier sind ja alle drei Phasen miteinander im Gleichgewichte. Es ist also das Gleichgewicht zwischen drei Phasen einer Komponente durch einen singulären Punkt bestimmt, durch den Tripelpunkt. Nur in diesem Punkte können drei Phasen koexistieren. Hier hat das System den Freiheitsgrad Null, es kann sich weder der Druck noch die Temperatur ändern, ohne daß das Gleichgewicht aufgehoben wird.

Als zweiter Grenzpunkt der Gleichgewichtskurve fest-flüssig wird

häufig auch ein kritischer Punkt angenommen. In diesem Punkte müßten demnach die Eigenschaften der beiden Phasen identisch werden. Für Wasser soll dieser kritische Punkt nach Poynting und Planck bei — 120° und 17000 Atm. liegen. Ostwald findet eine Andeutung für das Vorhandensein eines solchen Punktes in der Erscheinung, daß sich sehr viele feste Substanzen, bei sehr hohen Drucken besonders, als plastisch erweisen. Eine andere Stütze sieht er in den flüssigen Kristallen, die keine bestimmte äußere Gestalt haben, aber Doppelbrechung etc. besitzen, so daß man in diesen Flüssigkeiten eine gerichtete Anordnung der Moleküle annehmen muß.

Gegen die Annahme eines kritischen Punktes fest-flüssig läßt sich jedoch eine ganze Anzahl Einwände erheben, und daraufhin hat Tammann eine andere Hypothese aufgestellt, nach welcher die Schmelzkurven geschlossene Kurven sind[1]).

Wir hatten weiter oben gesehen, daß im gasförmigen und im flüssigen Zustande nur je eine Phase auftreten kann. Im festen Zustande tritt uns jedoch die Möglichkeit der Koexistenz mehrerer festen Phasen entgegen. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Erscheinung der Polymorphie fast ebenso allgemein verbreitet ist, wie die der Aenderung der Aggregatzustände. Nach O. Lehmann teilt man die polymorphen Substanzen zweckmäßig in zwei Gruppen. Die erste Gruppe, zu welcher der Schwefel und das Zinn gehören, weist eine Umwandlungstemperatur auf. Oberhalb dieses Punktes ist die eine polymorphe Modifikation beständig, unterhalb dieser Temperatur die andere. Die Umwandlung ist eine reversibile und die Erscheinung wird als Enantiotropie bezeichnet. Die andere Gruppe der polymorphen Substanzen hat keinen Umwandlungspunkt, sondern die eine Modifikation ist bei allen Temperaturen beständiger als die andere. Die Umwandlung ist irreversibel, und die Erscheinung wird als Monotropie bezeichnet. Daß es möglich ist, monotrope Substanzen durch Druckänderungen in enantiotrope zu verwandeln, indem der Umwandlungspunkt, welcher bei Monotropie über dem Schmelzpunkt liegt, unter diesen herabgedrückt wird, sei nur angedeutet.

Von einem Gleichgewicht zwischen zwei festen Phasen einer Komponente kann man also nur bei enantiotropen Substanzen sprechen. Die Umwandlungstemperatur zwischen den beiden festen Phasen entspricht völlig der „Umwandlungstemperatur“ zwischen fest-flüssig, oder

[1]) G. Tamman, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

flüssig-gasförmig oder fest-gasförmig. Durch eine geringe Temperaturänderung bei konstantem Druck muß also die eine oder die andere feste Phase verschwinden, da das Gleichgewicht nun aufgehoben ist. Die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung hier fortschreitet, ist viel geringer als in den übrigen Systemen. Daher treten auch viel häufiger labile Zustände auf, so daß man den Umwandlungspunkt bei Abwesenheit der anderen Phase nach beiden Seiten hin weit überschreiten kann.

Die Bestimmung des Umwandlungspunktes ist bei den Systemen fest-flüssig, fest-gasförmig und flüssig-gasförmig eine verhältnismäßig leichte Aufgabe. Anders ist es bei dem Umwandlungspunkte zwischen zwei festen Phasen infolge der schwierig zu vermeidenden Umwandlungsverzögerungen und Ueberschreitungen. Von den Methoden zur Bestimmung des Umwandlungspunktes sei zuerst die thermische erwähnt. Kühlt man eine über die Umwandlungstemperatur erwärmte Substanz ab und trägt man den Temperaturabfall nach der Zeit in eine Kurve ein, so macht sich bei der Umwandlung der beiden Phasen infolge der Umwandlungswärme eine Unstetigkeit in der Kurve bemerkbar. Ganz entsprechend kann man den Umwandlungspunkt auch durch eine Erwärmungskurve annähernd bestimmen. Hittorf bestimmte so den Umwandlungspunkt des Cu_2S zu 100° und denjenigen des Ag_2S zu 175°. Auf dieselbe Weise hat man auch beim Eisen Umwandlungspunkte aufgefunden und so auf die Existenz mehrerer polymorphen Eisenformen geschlossen, die man als α-, β- und γ-Ferrit bezeichnet. Es wandelt sich α-Ferrit bei 770° in die β-Modifikation um und diese bei 890° in γ-Ferrit, das dann schließlich bei 1600° schmilzt.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Umwandlungspunktes beruht auf Messung der Volumenänderung durch die Temperatur. Trägt man diese dilatometrischen Resultate in ein v-T-Diagramm ein, so hat die Kurve bei der Umwandlungstemperatur eine Unstetigkeit.

Häufig tritt bei der Umwandlung eine Farbenänderung ein, wie z. B. das Silberjodid bei 145° plötzlich von Blaßgelb in Goldgelb übergeht. Ferner kann die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit, der Kristallform (Auftreten oder Verschwinden der Doppelbrechung) u. s. w. zur Festlegung der Umwandlungstemperatur benutzt werden.

Eine interessante Methode hat Cohen angewendet, um den Umwandlungspunkt des Zinns zu bestimmen, das in einer grauen und in einer weißen Modifikation auftritt. Unterhalb 20° ist das weiße Zinn labil und wandelt sich allmählich unter Volumenvermehrung in die

graue Form um (Zinnpest). Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur baute sich Cohen ein „Umwandlungselement", das als Elektroden die weiße und die graue Modifikation, und als Elektrolyten Zinnchlorürlösung besaß. Solange die polymorphen Formen nicht im Gleichgewichte sind, besitzt das Element eine elektromotorische Kraft, die erst im Umwandlungspunkte gleich Null wird. Die Untersuchung ergab nun, daß die E.M.K. des Elementes bei 20° verschwindet, so daß dies die Umwandlungstemperatur ist. Das Auftreten der Zinnpest, d. h. der Uebergang des weißen Zinns in das graue, ist also bei Temperaturen unterhalb 20° ein ganz natürlicher Vorgang, der nicht verhindert werden kann.

Der Umwandlungspunkt zwischen zwei festen Phasen hängt von dem Drucke ab, unter dem das System steht. Es liegen ja zwei Phasen aus einer Komponente vor, so daß der Freiheitsgrad des Systems gleich 1 ist. Aendern wir also den Druck, so ist die Umwandlungstemperatur davon abhängig. Es liegen demnach ganz analoge Verhältnisse vor wie beim Schmelz-, Sublimation- und Siedepunkt. Jedoch ist die Veränderung der Umwandlungstemperatur durch Druck sehr minimal. Der Umwandlungspunkt des rhombischen und monoklinen Schwefels liegt bei 4 Atm. bei 95,6°. Bei Erhöhung des Druckes auf 16 Atm. steigt diese Temperatur nur auf 96,2°.

Was die Form der Umwandlungskurve anbetrifft, so weicht sie wohl von der geraden Linie kaum ab. Sie endigt einerseits in einem Tripelpunkt, wo die Gasphase mit den beiden festen Phasen im Gleichgewichte ist. Ob die Umwandlungskurve anderseits durch einen kritischen Punkt begrenzt wird, wie Ostwald gemeint hat, ist wohl zweifelhaft. Denn hier müßten beide Phasen identisch werden, also auch die Kristallsysteme, was nicht gut denkbar ist.

Für das nonvariante System fest-fest-gasförmig liegt ein sehr interessantes Beispiel vor. Es handelt sich um die gegenseitige Umwandlung von Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid. Die Cyansäure hat im gasförmigen Zustande die einfache Formel CNOH und verwandelt sich leicht in ein festes Polymeres von unbekannter Molekulargröße, das Cyamelid. Ferner läßt sich noch ein anderes Polymeres darstellen, $(CNOH)_3$, die Cyanursäure, welche beim Verdampfen Cyansäure liefert, so daß folgendes Gleichgewicht besteht:

$$(CNOH)_3 \rightleftarrows 3\,CNOH.$$

Die Dampfdrucke der Cyanursäure wurden bei Temperaturen von 160 bis 350° bestimmt und lagen zwischen 56 und 1200 mm.

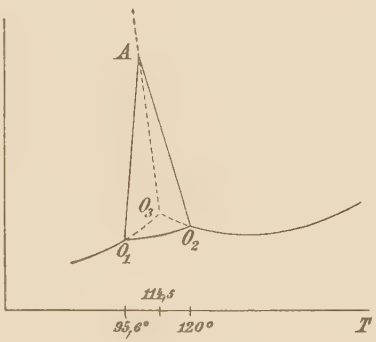
Kondensiert man die Dämpfe über 150°, so bildet sich Cyanursäure, bei tieferen Temperaturen aber Cyamelid.

Der Tripelpunkt des Systems: Cyamelid, feste Cyanursäure, Cyansäuredampf liegt demnach ungefähr bei 150° und 50 mm Druck.

Ein anderes Beispiel, bei dem außer den uns schon bekannten Tripelpunkten ein neuer auftritt, nämlich fest-fest-flüssig, liegt im Schwefel vor (Fig. 5.).

Auf der Umwandlungskurve AO_1 sind rhombischer und monokliner Schwefel miteinander im Gleichgewicht. Im Tripelpunkte stehen diese beiden Modifikationen außerdem noch mit dem Schwefeldampf im Gleichgewicht. Hier ist das System also nonvariant. Da die Tension des S bei 95,6° außerordentlich gering ist, so hat man sie bisher nicht messen können. Auf jeden Fall liegt dieser Druck nicht weit von 0 mm. Auf der Kurve O_1O_2 sind monokliner Schwefel und Schwefeldampf im Gleichgewichte. O_2 ist wiederum ein Tripelpunkt, da hier als dritte Phase flüssiger Schwefel auftritt, nämlich bei 120°.

Fig. 5.



Wir hatten nun früher gesehen, daß man den Umwandlungspunkt zweier fester Phasen leicht überschreiten kann. Erhitzt man z. B. rhombischen Schwefel sehr rasch, so hat er keine Zeit, sich beim Umwandlungspunkte in monoklinen Schwefel zu verwandeln. Seine Temperatur kann dann bis auf 114,5° gesteigert werden, wo dann plötzlich Schmelzen eintritt. Hier liegt dann ein neuer Tripelpunkt vor, nämlich zwischen rhombischem, flüssigem und dampfförmigem Schwefel. Dieser Tripelpunkt O_3 ist demnach der Schnittpunkt der Gleichgewichtskurven zwischen rhombischem und dampfförmigem Schwefel einerseits und flüssigem und dampfförmigem Schwefel anderseits.

Da nun schließlich AO_1 die Umwandlungskurve rhombisch-monoklin und AO_2 diejenige monoklin-flüssig ist, so ist der Schnittpunkt dieser beiden Linien ein neuer Tripelpunkt, wo demnach rhombischer und monokliner Schwefel mit geschmolzenem im Gleichgewichte sind. Nach Tammann liegt A bei 151° und 1320 kg pro cm^2.

Es kann endlich auch ein Tripelpunkt zwischen drei festen

Phasen existieren. Einen solchen Fall finden wir beim Ammoniumnitrat, das eine größere Anzahl von Umwandlungspunkten besitzt. Konstruiert man die Umwandlungskurven zwischen zwei festen Phasen, so schneiden sich zwei derartige Kurven bei gehöriger Verlängerung. In diesem Schnittpunkte muß also Gleichgewicht zwischen den drei festen Phasen herrschen, es ist ein Tripelpunkt. Beim Ammoniumnitrat war dieser Tripelpunkt von Lussana zu 69° und 1170 Atm. berechnet worden, während Tammann experimentell 64,2° und 930 Atm. gefunden hat.

Sehr merkwürdige Substanzen sind die sogenannten flüssigen Kristalle[1]), zu denen das Cholesterylbenzoat, das Azoxyanisol, das Azoxyphenetol etc. gehören.

Die flüssigen Kristalle unterscheiden sich von den gewöhnlichen Flüssigkeiten durch eine gerichtete Anordnung der Moleküle, und von den festen Kristallen durch größere Fluidität. Der Uebergang von den flüssigen zu den festen Kristallen ist ein kontinuierlicher. Die kristallinischen Flüssigkeiten besitzen im Gegensatze zu den gewöhnlichen Flüssigkeiten eine innere Struktur und Eigenschaften, welche nur den Kristallen eigentümlich sind, also z. B. eventuell Doppelbrechung.

Erwärmt man eine derartige Substanz, welche flüssige Kristalle zu liefern vermag, so schmilzt sie bei einer bestimmten Temperatur zu einer trüben Masse, die Doppelbrechung zeigt. Bei diesem Umwandlungspunkt steht also der feste und der flüssige Kristall im Gleichgewichte. Bei weiterer Erwärmung wird die trübe Flüssigkeit plötzlich klar. Dieser Temperaturpunkt soll als Schmelzpunkt bezeichnet werden. Hier koexistieren demnach zwei flüssige Phasen und der Dampf. Das Existenzgebiet der flüssigen Kristalle wird also durch zwei Tripelpunkte begrenzt, durch den Schmelz- und durch den Umwandlungspunkt.

Beseitigt man im Umwandlungspunkte die Dampfphase, so ist das System monovariant. Die Umwandlungstemperatur hängt demnach vom Drucke ab. Für Azoxyanisol hat Hulett z. B. gefunden, daß die Umwandlungstemperatur bei einem Drucke von

1	Atm.	bei	118,3 °
100	„	„	121,5 °
200	„	„	124,7 °
300	„	„	127,95 °

liegt.

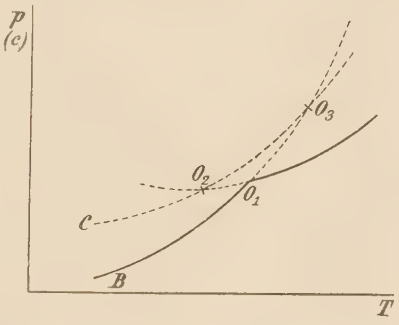
[1]) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten. Leipzig 1905.

Ganz analog liegen auch die Verhältnisse beim Schmelzpunkte, der ebenfalls durch Druckzunahme erhöht wird.

Die Dampftensionen der einzelnen Phasen hat man bisher nicht quantitativ messen können. Wir können aber trotzdem ein annäherndes Bild der Zustände entwerfen. Es schließt sich dem Schwefeldiagramm vollständig an (Fig. 5). AO_1 ist die Umwandlungs- und und AO_2 die Schmelzkurve. Im Tripelpunkte O_1 koexistieren feste Substanz, flüssige Kristalle und Dampf, in O_2 flüssige Kristalle, Flüssigkeit und Dampf. Im hypothetischen Tripelpunkte O_3 müssen feste Substanz, wahre Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewichte sein, während dies schließlich im Tripelpunkte A für die feste Substanz und die beiden Flüssigkeiten stattfinden muß.

Die Umwandlungen, welche wir bisher betrachtet haben, sind sämtlich reversibel, und die Substanzen, deren Gleichgewichtsverhältnisse bisher untersucht sind, müssen als enantiotrop betrachtet werden. Es soll nun kurz die Erscheinung der Monotropie betrachtet werden. Als monotrope Substanzen hatten wir solche polymorphe definiert, welche nur einer irreversibeln Umwandlung fähig sind. Es ist demnach bei zwei festen monotropen Phasen die eine bei allen Temperaturen die labile und wandelt sich irreversibel in die stabile um.

Fig. 6.



Die Tensionen einer labilen flüssigen oder festen Phase sind stets größer wie die der stabilen, Fig. 6.

Stellt BO_1 die Dampfspannungskurve der stabilen Phase dar, so liegt demnach die Tensionskurve der labilen Phase CO_3 links davon. Beide Linien werden von der Schmelzkurve in O_1 und O_2 geschnitten und schneiden sich selbst in O_3. Es ist also O_1 der Schmelzpunkt der stabilen Form, der leicht beobachtet werden kann. O_2 ist der schon schwieriger zu beobachtende Schmelzpunkt der labilen Modifikation. O_3 schließlich ist der hypothetische Umwandlungspunkt der beiden festen Phasen. Wird die Lage der Schmelzkurve und des Umwandlungspunktes zueinander durch Druckänderung so verschoben, daß O_3 unter die Schmelzkurve zu liegen kommt, dann ist die Substanz enantiotrop geworden.

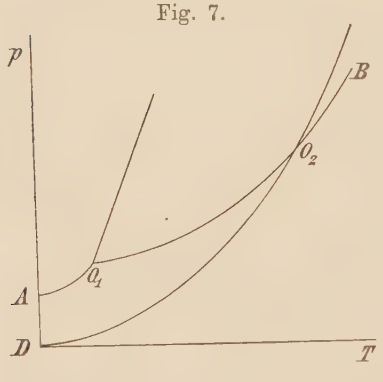
Der Schmelzpunkt der stabilen Form muß, wie Fig. 6 zeigt,

stets höher liegen, als derjenige der labilen Form. Bei der Dibrompropionsäure z. B. hat man die beiden Schmelzpunkte zu 54 und 60 ° gefunden, bei der Pikrylsulfonsäure zu 100 und 185 °.

Ein Beispiel für Monotropie haben wir im Phosphor, der in einer gelben und in einer roten Modifikation vorkommt. Troost und Hautefeuille haben für beide Formen die Tensionen bestimmt. Da aber der gelbe Phosphor leicht schmilzt, so ergibt sich folgendes Diagramm, Fig. 7.

Auf der Kurve AO_1 ist der feste gelbe Phosphor mit seinem Dampfe im Gleichgewichte. O_1 ist ein Tripelpunkt, da hier die flüssige Phase hinzukommt. Die Tensionskurve des flüssigen gelben Phosphors erstrekt sich von O_1 über O_2 nach B hin. Die Tensionskurve des roten Phosphors ist durch DO_2 gegeben. Demnach ist die rote Form bis O_2 die stabile und es wird erklärlich, warum sich der gelbe Phosphor unter gewöhnlichen Verhältnissen in roten umwandelt. Im Punkte O_2 muß der rote Phosphor unter dem erforderlichen Drucke schmelzen. Von Chapmann wurde die Schmelztemperatur des roten Phosphors im verschlossenen Gefäße, also bei dem zugehörigen Drucke, zu 630 ° bestimmt.

Fig. 7.



Ein anderes Beispiel von Monotropie haben wir im Cyan, das in den drei Formarten und außerdem noch polymerisiert als festes Paracyan auftritt. In Fig. 7 entspricht dann AO_1 dem Gleichgewichte zwischen festem und gasförmigem Cyan, O_1O_2 ist die Tensionskurve flüssig-gasförmig und DO_2 repräsentiert das Gleichgewicht zwischen Paracyan und Cyandampf. Bis O_2 ist also das Paracyan die stabilere Form, in welches sich das gewöhnliche feste Cyan umzuwandeln strebt.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch auf einen interessanten Fall hingewiesen. Es ist nämlich möglich, daß die Umwandlungstemperatur zweier fester Phasen sehr tief liegt, eventuell in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Dann wird im allgemeinen die Entfernung der Tensionskurven mit steigender Temperatur immer größer. Werden dann die Kurven von der Schmelzlinie geschnitten, so scheint Monotropie vorzuliegen. Es ist jedoch nur eine Pseudomonotropie, da der Umwandlungspunkt unter der Schmelzkurve liegt, wenn auch sehr

tief. Es ist demnach bei allen erreichbaren Temperaturen die eine Modifikation die labile. Dieser Fall scheint beim Diamanten und beim Graphit vorzuliegen. Bekanntlich verwandelt sich Diamant, besonders bei höheren Temperaturen, leicht in Graphit, so daß wir diesen Edelstein als eine labile Kohlenstoffmodifikation auffassen müssen.

Zweikomponentensysteme.

Die Systeme, welche aus zwei Komponenten aufgebaut sind, haben ein größeres Interesse für uns als die bisher betrachteten. Die Phasenregel nimmt für diese Gruppe die Form

$$F = 4 - r \quad \text{an.}$$

Ein nonvariantes System ist also nur möglich, wenn vier Phasen vorhanden sind. Die Anzahl der gasförmigen Phasen ist wiederum nur eins, während die Anzahl der flüssigen zwei betragen kann. Die Anzahl der festen Phasen ist auch hier unbestimmt. Demnach ist die Anzahl der möglichen Kombinationen der Phasen zu einem Systeme eine sehr große.

Während bei den nonvarianten, mono- und divarianten Systemen nur zwei unabhängige Variable in Betracht kommen, welche durch ein rechtwinkliges Koordinatensystem dargestellt werden können, treten in den trivarianten Einphasensystemen uns drei unabhängige Größen entgegen, welche räumlich dargestellt werden müssen. Auf den drei Achsen eines rechtwinkligen räumlichen Koordinatensystems werden der Druck, die Temperatur und die Konzentration abgetragen.

Bezüglich der Einteilung und Besprechung der Zweikomponentensysteme könnte dasselbe Prinzip wie im vorigen Abschnitte verfolgt werden. Jedoch ist es hier vorteilhafter, wenn wir ähnliche Erscheinungen in Gruppen zusammenfassen und dann diese Gruppen nach dem Grade ihrer Variabilität besprechen.

In der ersten Gruppe werden die Dissoziationsvorgänge zusammengefaßt, welche aus einer gasförmigen und einer oder mehreren festen Phasen bestehen. Treten die beiden Komponenten nur in der gasförmigen Phase auf, so liegt ein trivariantes homogenes Gleichgewicht vor. Neben Druck und Temperatur kann innerhalb gewisser Grenzen auch die Konzentration geändert werden. Derartige Systeme sind ausführlich untersucht. Es sei nur an das Verhalten eines gasförmigen Gemisches von Ammoniak und Schwefelwasserstoff erinnert, das durch folgendes Symbol dargestellt wird:

$$H_2S + NH_3 \rightleftarrows NH_4SH.$$

Der Gleichgewichtszustand wird durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht, und es muß sein $p_1 . p_2 = k . p$, wo p, p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten und der daraus resultierenden Verbindung sind. Neben dem Gesamtdrucke P und der Temperatur T kann als dritte Variable die Konzentration geändert werden, indem z. B. Ammoniakgas hinzugefügt wird, bis endlich bei bestimmten Werten der Unabhängigen sich festes Ammoniumsulfhydrat abscheidet. Dann liegt also ein divariantes Zweiphasensystem vor, in dem als Variable die Temperatur und die Konzentration betrachtet werden sollen. Haben wir festes Ammoniumsulfhydrat als Bodenkörper, so verdampft und dissoziiert dasselbe so lange, bis bei bestimmter Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck erreicht ist. Der Druck ist also von der Temperatur abhängig. Unabhängig von diesen beiden Größen kann dann noch die Konzentration jeder Komponente variiert werden, durch Einblasen von H_2S oder von NH_3.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Dissoziation des Cyanammoniums, des Phosphoniumbromids und ähnlicher Substanzen, welche zum Teil von Isambert, zum Teil von Walker und Lumsden u. a. untersucht worden sind.

Von den Dissoziationssystemen, welche neben der gasförmigen zwei feste Phasen besitzen, soll die Dissoziation des kohlensauren Kalkes erwähnt werden, der sich aus den beiden Komponenten CO_2 und CaO aufbaut. Da drei Phasen vorhanden sind, so hat das System nur eine Freiheit. Wird die Temperatur variiert, so stellt sich in dem Systeme stets ein bestimmter Druck ein, der Dissoziationsdruck des kohlensauren Kalkes. Suchen wir den Druck durch Einblasen von CO_2 zu vermehren, so geht die Dissoziation so lange rückwärts, bis der Dissoziationsdruck wieder hergestellt ist. Bei 812° ist die Dissoziationsspannung gleich 763 mm, so daß diese Temperatur als die Siedetemperatur des kohlensauren Kalkes betrachtet werden kann.

Ganz ähnliche Beispiele liegen ferner in den kristallwasserhaltigen Salzen und den Ammoniakverbindungen der Metallchloride vor. Silberchlorid bildet mit NH_3 die Verbindung $AgCl . 3NH_3$, die beim Erwärmen Ammoniak abspaltet unter Bildung der Verbindung $2AgCl . 3NH_3$, die ebenfalls fest ist. Der Dissoziationsvorgang ist also

$$2(AgCl . 3NH_3) \rightleftarrows 2AgCl . 3NH_3 + 3NH_3.$$

Diese ammoniakärmere Verbindung zerfällt nun glatt

$$2AgCl . 3NH_3 \rightleftarrows 2AgCl + 3NH_3$$

und es fragt sich, ob diese beiden Dissoziationen neben oder hintereinander verlaufen. Die Phasenregel gibt die Antwort. Wir haben zwei Komponenten, AgCl und NH_3, und vier Phasen, nämlich eine gasförmige, NH_3, und drei feste, AgCl, $AgCl.3NH_3$ und $2AgCl.3NH_3$. Dieses Vierphasensystem ist nonvariant, kann also nur bei einem einzigen bestimmten Drucke und bei einer einzigen bestimmten Temperatur existieren. Unter gewöhnlichen Verhältnissen können also höchstens drei Phasen koexistieren, d. h. es treten zusammen auf:

$$AgCl.2NH_3,\ 2AgCl.3NH_3 \text{ und } NH_3$$

oder

$$2AgCl.3NH_3,\ AgCl \text{ und } NH_3.$$

Demnach verlaufen die Dissoziationen der beiden Ammoniakchloride nicht neben, sondern hintereinander. Beide Vorgänge sind durch einen Punkt getrennt, in dem alle vier Phasen miteinander im Gleichgewichte sind, so daß hier ein Quadrupelpunkt vorliegt. Ganz entsprechend verlaufen auch die Dissoziationen der verschiedenen Hydrate eines Salzes stets hintereinander. Das Kupfersulfatpentahydrat gibt z. B. so lange Wasserdampf unter Bildung des Trihydrates ab, bis das Pentahydrat gänzlich verschwunden ist, dann wandelt sich das Trihydrat vollständig in das Monohydrat um, und dieses schließlich in das wasserfreie Salz.

Bringen wir wasserfreies $CuSO_4$ mit Wasserdampf in Berührung, so liegt ein Zweikomponentensystem in zwei Phasen vor. Die Anzahl der Freiheiten beträgt also zwei, d. h. es können Temperatur und Druck unabhängig voneinander variiert werden. Wird der Druck des Wasserdampfes nun so erhöht, daß er den Dissoziationsdruck des nächst höheren Hydrates erreicht, also des Monohydrates, so bildet sich dieses, wodurch eine neue Phase auftritt. Dann ist das System univariant, da drei Phasen vorhanden sind, d. h. der Druck ist nicht mehr unabhängig, sondern durch die Temperatur bestimmt. Es ergibt sich also, daß der Dampfdruck eines kristallwasserhaltigen Salzes etwas Unbestimmtes ist, wenn nicht eine zweite feste Phase noch zugegen ist. Dann hängt der Dampfdruck aber auch von der Natur dieser zweiten festen Phase ab. Das Calciumchlorid z. B. kristallisiert mit sechs Molekülen Wasser und liefert zwei verschiedene Tetrahydrate:

$$CaCl_2.6H_2O \rightleftarrows CaCl_2.4H_2O\ (\alpha) + 2H_2O,$$
$$CaCl_2.6H_2O \rightleftarrows CaCl_2.4H_2O\ (\beta) + 2H_2O.$$

Für diese beiden Systeme waren die Dissoziationsdrucke

bei	-15°	0°	10°	20°	25°
α	0,027	0,092	0,192	0,378	0,508 cm
β	0,022	0,076	0,162	0,315	0,432 „

Demnach hat die β-Modifikation des Tetrahydrates die kleinere Dampfspannung und ist daher die stabilere Verbindung.

Die zweite Gruppe der Zweikomponentensysteme sind die Lösungen. Die Komponente, welche der Menge nach überwiegt, wird als Lösungsmittel bezeichnet, die andere als gelöster Stoff. Je nach dem Aggregatzustande unterscheidet man feste, flüssige und gasförmige Lösungen. Die letzteren sind ohne weiteres Interesse für uns. Liegt eine Lösung vor, so ist das eine Phase aus zwei Komponenten. Daher hat das System drei Freiheiten: es können unabhängig voneinander Druck, Temperatur und Konzentration geändert werden. Diese Aenderungen sind natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen möglich, die leicht erkennbar sind. Für flüssige Lösungen z. B. ist die untere Temperaturgrenze der Beginn des Ausfrierens der einen Komponente.

Von den flüssigen Lösungen sollen die Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten zuerst betrachtet werden. Schütteln wir etwas Gas, z. B. CO_2, mit einer Flüssigkeit, so wird dasselbe gelöst, und zwar so lange, bis die Flüssigkeit daran gesättigt ist. Dann ist das Gas als zweite Phase zu betrachten und die Anzahl der Freiheiten des Systems nur noch zwei. Neben der Temperatur kann unabhängig der Druck des Systems geändert werden, unter dem das System steht, indem Gas hineingepumpt oder herausgelassen wird. Die Konzentration des Gases ist Funktion des Druckes und ihm proportional. Aber auch die Konzentration der Lösung hängt vom Drucke ab, da das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen durch das Henrysche (Daltonsche) Gesetz reguliert wird, demzufolge die Konzentration des Gases in beiden Phasen in einem bestimmten Verhältnisse steht.

Sehr interessant ist das Verhalten von Lösungen, welche an Gas übersättigt sind. Derartige Lösungen stehen mit der Gasphase nicht im Gleichgewichte. An der Trennungsfläche der beiden Phasen wird deshalb eine Einstellung des Gleichgewichtes erfolgen, indem etwas Gas aus der Lösung in die Gasphase hineindiffundiert. Dieser Vorgang geht indessen sehr langsam vor sich. Daher sieht man aus dem Innern der Lösung so lange Bläschen sich entwickeln und aufsteigen, als der Druck des Gases in der Gasphase kleiner ist als in Lösung. Die Aufhebung der Uebersättigung erfolgt übrigens nur an

bevorzugten Stellen, z. B. am Glase, an scharfkantigen Körpern (Zucker) u. s. w. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß an diesen Teilchen etwas Luft, d. h. eine geringe Menge der Gasphase vorhanden ist.

Gehen wir nun zu den Lösungen von zwei Flüssigkeiten ineinander über, so können wir unbegrenzte und begrenzte Mischbarkeit und auch Nichtmischbarkeit beobachten. Im ersten Falle, z. B. Alkohol und Wasser, liegt stets nur eine flüssige und nur eine gasförmige Phase vor, so daß das System bivariant ist. Wir können also z. B. Temperatur und Konzentration unabhängig voneinander ändern. Mischen sich die beiden Komponenten jedoch begrenzt, so können drei Phasen koexistieren, z. B. bei Wasser und Aether. Die Wasserschicht ist mit Aether gesättigt und die Aetherschicht wiederum mit Wasser. Beide Phasen senden aber denselben Dampf aus. Denn wäre dies nicht der Fall, so würde deshalb eine Destillation von der einen Flüssigkeitsschicht zur andern stattfinden, d. h. es wäre kein Gleichgewicht vorhanden. Ein derartiges Dreiphasensystem aus zwei Komponenten ist nach der Phasenregel univariant. Es kann die Temperatur geändert werden und dadurch der Druck und die Konzentration der verschiedenen Phasen des Systems.

Trägt man die Konzentrationen der beiden flüssigen Phasen bei verschiedener Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so erhält man verschiedene Typen von Löslichkeitskurven. Von Interesse sind diejenigen, bei denen der Gehalt der einen Komponente in beiden Phasen bei bestimmter Temperatur identisch wird. Bei dieser „kritischen Lösungstemperatur“ gehen die beiden flüssigen Phasen also ineinander über.

Mischt man Wasser und Phenol miteinander, so bilden sich zwei Schichten, deren Phenolgehalt ist

bei 20°	40°	60°	65°	68,4°
8,5	9,7	17,5	22,7	36,1 %
72,2	66,8	56,2	49,7	36,1 „

Bei Temperaturen über 68,4 ° kann also nur eine einzige homogene flüssige Phase beobachtet werden.

Im Phenol-Wassergemisch ändern sich die Konzentrationen der flüssigen Phasen, indem sie mit der Temperatur entweder zu- oder abnehmen. In anderen Systemen, z. B. Wasser-Methyläthylketon, nimmt die Konzentration der einzelnen Phase mit steigender Temperatur erst zu und dann ab, oder umgekehrt, bis dann Identität der

beiden Phasen eintritt. In der einen Phase hat das Keton demnach ein Löslichkeitsmaximum, in der andern ein Minimum. Die kritische Lösungstemperatur dieses Systems ist 151,8° und die kritische Konzentration des Ketons 44,2 %.

Einige Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Triäthylamin, mischen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur begrenzt miteinander. Unterhalb gewisser Temperaturen werden diese Schichten aber identisch, so daß hier die kritische Lösungstemperatur beim Abkühlen erreicht wird.

Hiermit wollen wir übergehen zu Zweikomponentensystemen, welche aus einer festen, einer flüssigen und einer gasförmigen Phase bestehen.

Löst man ein festes Salz in einem Lösungsmittel auf, so tritt bei einem bestimmten Punkte Sättigung ein. Damit ist die Konzentration festgelegt. Das System verliert durch das Auftreten der neuen Phase, des Bodenkörpers, eine Freiheit, so daß nur Temperatur und Druck unabhängig geändert werden können. Verfügen wir über die Temperatur und halten dieselbe konstant, so hängt die Konzentration der Lösung vom Drucke ab. Bei konstanter Temperatur wurde z. B. die Löslichkeit

von NH_4Cl	von KCl
zu 0,272	0,264 bei 1 Atm.
0,258	0,270 bei 500 Atm.

gefunden.

Bei Abwesenheit der festen Phase kann die Lösung übersättigt werden, da die Konzentration als dritte Variable dann unabhängig ist. Durch Zusatz einer geringen Menge der festen Phase, durch „Impfen", wird dieser labile Zustand aber sofort aufgehoben. Nach Versuchen Ostwalds genügt eine Menge von der Größenordnung 10^{-7}, um in einer übersättigten Glaubersalzlösung die Kristallisation einzuleiten.

Die Löslichkeit hängt, da neben dem Bodenkörper und der Lösung noch die Dampfphase vorhanden ist, nur von der Temperatur ab, da das System nur eine Freiheit hat. Trägt man die Konzentrationen der Lösung für verschiedene Temperaturen in ein C-T-Diagramm ein, so erhält man Löslichkeitskurven. Dieselben werden unten durch den Gefrierpunkt, oben durch den Siedepunkt der Lösung begrenzt. Die Löslichkeitskurven können sehr verschiedene Formen haben. Sie können fast geradlinig sein (NaCl), sie können ein Löslichkeitsmaximum ($CaSO_4 . 2H_2O$) oder ein Minimum (Ca-Propionat) besitzen.

Die Löslichkeitskurve ist so lange kontinuierlich, als die feste Phase, der Bodenkörper, unverändert bleibt. Geht der Bodenkörper jedoch in eine andere Modifikation z. B. über, oder ändert das feste Salz seinen Wassergehalt etc., so hat die Löslichkeitskurve in diesem Punkte einen mehr oder weniger scharf ausgeprägten Knick, eine Unstetigkeit. Die Erklärung dieses Knickes ist nicht schwer. Es hatte sich ergeben, daß die Konzentration einer Lösung nur in Bezug auf eine bestimmte feste Phase eine gegebene ist. Es hat demnach jede Modifikation u. s. w. einer Substanz eine besondere Löslichkeitskurve, und diese Kurven schneiden sich im Umwandlungspunkte, denn hier müssen die Löslichkeiten gleich werden. Man kann daher aus der Unstetigkeit der Löslichkeitskurve entnehmen, daß im Bodenkörper eine Veränderung vor sich gegangen ist.

Die Löslichkeitskurve des Glaubersalzes zeigt z. B. bei 32 ° eine Unstetigkeit, Punkt O_1 in Fig. 6.

In diesem Punkte findet die Umwandlung statt:

$$Na_2SO_4\,10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O.$$

Durch vorsichtiges Abkühlen oder Konzentrieren kann man den Knick häufig überschreiten und kommt so in das Gebiet der labilen Zustände, O_1O_2. Die Erscheinungen entsprechen dann vollständig den unterkühlten Flüssigkeiten, den übersättigten Dämpfen u. s. w.

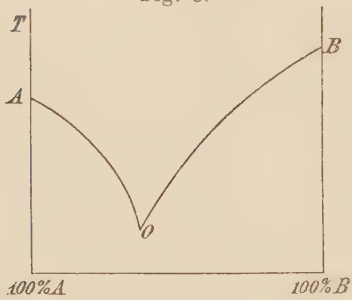
Liegen die Löslichkeitskurven von zwei Modifikationen einer Substanz vor, so ist stets die Form, welche die größere Löslichkeit besitzt, die labile. Hat man nämlich beide Modifikationen als Bodenkörper einer gesättigten Lösung, so ist dieselbe für die stabilere Form übersättigt. Daher wird sich diese auf Kosten der löslicheren, labilen vermehren, d. h. die löslichere wandelt sich in die weniger lösliche um und ist daher die labilere. Beim Schwefel ist die Löslichkeit der monoklinen Modifikation unterhalb 95,6 ° etwas größer als die der rhombischen Form, in Uebereinstimmung damit, daß sich bei diesen Temperaturen der labile monokline Schwefel in den stabilen rhombischen umwandelt. Jenseits 95,6 ° liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Bisher hatten wir den Fall betrachtet, daß sich der gelöste Stoff aus der Lösung ausscheidet. Es kann nun auch vorkommen, daß bei entsprechender Abkühlung das Lösungsmittel ausfriert. Die phasentheoretischen Betrachtungen bleiben dabei dieselben wie vorher. Es liegt eine feste Phase, das ausgefrorene Lösungsmittel, eine flüssige Phase, die Lösung, und eine gasförmige Phase, der Dampf über der Lösung, vor. Das System ist demnach wiederum ein univariantes,

d. h. die Konzentration und der Druck hängen von der Temperatur ab. Sehr übersichtlich lassen sich diese Verhältnisse an einem C-T-Diagramm zeigen (Fig. 8).

Punkt A ist der Schmelzpunkt, resp. Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Setzen wir steigende Mengen der zweiten Komponente hinzu, so sinkt der Gefrierpunkt, indem sich das Lösungsmittel als feste Phase bei immer tieferen Temperaturen ausscheidet. Punkt B ist der Schmelzpunkt des gelösten Stoffes, der durch Zusatz von wachsenden Mengen des Lösungsmittels ebenfalls erniedrigt wird. Die Kurve A O ist demnach die Gefrierkurve der Lösung. und O B die Löslichkeitskurve des gelösten Stoffes. Im Schnittpunkte O der beiden Kurven koexistieren vier Phasen, nämlich Dampf, Lösung, ausgefrorenes Lösungsmittel und auskristallisierter gelöster Stoff. Dieser Punkt wird als „kryohydratischer Punkt" bezeichnet und ist ein Quadrupelpunkt. Hier sind also Temperatur, Druck und Konzentration eindeutig bestimmt. Die kryohydratische Temperatur ist die tiefste Temperatur, welche eine Lösung aus zwei Komponenten erreichen kann. Gehen wir von einer verdünnten wäßrigen Lösung aus und kühlen dieselbe ab, so scheidet sich beim Gefrierpunkte der Lösung Eis aus. Dadurch wird die Lösung aber konzentrierter und ihre Gefriertemperatur muß nach bekannten Regeln weiter sinken. Wir bewegen uns also auf der Kurve A O abwärts. Im kryohydratischen Punkte scheidet sich neben Eis auch noch die andere Komponente aus. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt von nun an konstant und damit auch der Gefrierpunkt der Lösung. Man kann daher kryohydratische Mischungen benützen, um konstante Temperaturen zu erzielen. Mischt man z. B. 76,4 Teile Eis und 23,6 Teile Kochsalz innig miteinander, so erhält man eine Kältemischung, deren Temperatur konstant -22^{0} ist.

Fig. 8.



Man hat lange Zeit geglaubt, daß die Produkte, welche bei der kryohydratischen Temperatur auskristallisieren, die Kryohydrate, chemische Individuen wären. Es ist jedoch, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, nur ein Gemisch von Eis und Salz nach konstanten Verhältnissen.

Es kann nun der Fall eintreten, daß der geschmolzene gelöste Stoff sich begrenzt mit Wasser mischen läßt, so daß eventuell zwei

Flüssigkeitsschichten entstehen. Dann ergibt sich folgendes Konzentrationsdiagramm für Wasser und Benzoesäure (Fig. 9).

Die Linie AB ist die Löslichkeitslinie der festen Benzoesäure in reinem Wasser. EA ist die Gefrierkurve der verdünnten Benzoesäurelösung und A der kryohydratische Punkt, in dem Eis, feste Benzoesäure, Lösung und Dampf im Gleichgewichte sind. Im Punkte B schmilzt die feste Benzoesäure und mischt sich mit Wasser unter Bildung von zwei Flüssigkeitsschichten, deren Konzentrationen durch B und D gegeben sind. Bei weiterer Temperaturerhöhung nähern sich die Konzentrationen der beiden Schichten und werden im kritischen Lösungspunkte C identisch.

Die Zeichenebene läßt sich in mehrere Felder zerlegen, welche bestimmte Bedeutung haben. Oberhalb der Kurve existieren homo-

Fig. 9.

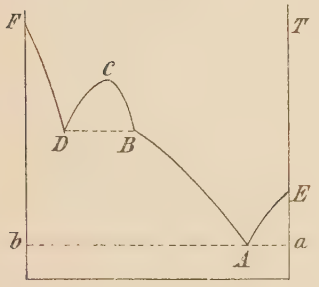
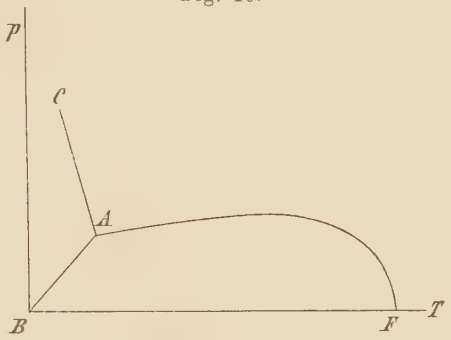


Fig. 10.



gene verdünnte Lösungen von Benzoesäure in Wasser. Unterhalb aAb liegt ein Gemisch von Eis und fester Bezoesäure. AEa repräsentiert unterkühlte verdünnte Benzoesäurelösungen, welche eventuell unter Bildung der AEa entsprechenden Lösungen ausfrieren. ABDFB enthält an Säure übersättigte Lösungen, welche eventuell Säure ausscheiden. Die übersättigten Lösungen im Felde BCD zerfallen in zwei flüssige Schichten.

Zur Erläuterung soll das Verhalten der univarianten Systeme noch in einem p-T-Diagramm klargelegt werden, und zwar an dem Silbernitratwassergemisch (Fig. 10).

Die Kurve AF ist die Löslichkeitskurve des Silbernitrats und wird durch den kryohydratischen Punkt A und den Schmelzpunkt F des Silbernitrats begrenzt. Auf dieser Kurve sind drei Phasen im Gleichgewichte, nämlich festes $AgNO_3$, Lösung und Dampf. Mit wachsender Temperatur ändert sich der Dampfdruck des Systems,

entsprechend der Konzentrationsänderung der Lösung. Es ist zu beachten, daß er durch ein Maximum hindurchgeht, dann aber trotz steigender Temperatur sinkt.

Auf der Linie A B sind ebenfalls drei Phasen im Gleichgewichte: Eis, Salz und Dampf, während schließlich auf A C Eis, Salz und Lösung koexistieren. Im Quadrupelpunkt endlich treten alle vier Phasen gleichzeitig auf und das System ist nonvariant.

In den bisher betrachteten Systemen bildeten die beiden Komponenten keine Verbindungen miteinander. Ist dies der Fall, so werden die Verhältnisse komplizierter, da sich ja die Anzahl der Phasen vergrößert. Die Phasenregel gibt uns dann Auskunft, wie viele dieser Phasen unter gegebenen Verhältnissen koexistieren können.

Natriumsulfat und Wasser können drei feste Phasen bilden, Eis, Na_2SO_4 und $Na_2SO_4 . 10H_2O$. Im Schmelzpunkte des Glaubersalzes liegen vier Phasen vor, nämlich dieses Salz selbst, das Anhydrid, die Lösung und der Dampf. Der Schmelzpunkt ist also ein Quadrupelpunkt. Beseitigen wir die Dampfphase, so ist dieses Dreiphasensystem univariant, und der Schmelzpunkt ändert sich, wie Tamman[1]) gezeigt hat, mit dem Drucke. Sowohl für das Anhydrid wie auch für das Glaubersalz lassen sich kryohydratische Punkte auffinden, so daß dieses Zweikomponentensystem mehrere Quadrupelpunkte hat.

Das Natriumsulfat bildet mit Wasser noch ein Heptahydrat, dessen Löslichkeit größer ist als die des Dekahydrates. Daher muß das Heptahydrat als das labile Salz eine Löslichkeitskurve besitzen, die in dem an Glaubersalz übersättigten Gebiete liegt. Gehen wir von einer stark übersättigten Natriumsulfatlösung bei niedriger Temperatur aus und lassen Kristallisation eintreten, so fällt die Konzentration der Lösung und wir stoßen zuerst auf die Kurve des Heptahydrats. Es läßt sich also erwarten, daß wir zuerst Kristalle des Heptahydrats erhalten, wobei zu beachten ist, daß dies die labile Form ist. Diese Erscheinung, daß beim Auskristallisieren und bei ähnlichen Vorgängen zuerst fast immer die labilsten Formen erscheinen, ist allgemein und schon von Frankenheim beobachtet worden. Ostwald hat dies in eine Regel zusammengefaßt, nach der „bei allen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern der nächstliegende oder der unter den möglichen Zuständen am wenigsten beständige".

Es war vorher angegeben worden, daß das Glaubersalz bei 32,38°

[1]) G. Tamman, Zeitschr. physik. Chem. **46**, 818.

schmilzt. Dieser Schmelzprozeß ist dadurch beachtenswert, daß sich wasserfreies Natriumsulfat dabei abscheidet. Es liegen dann zwei Bodenkörper vor, Glaubersalz und Anhydrid, welche in Summa eine andere Zusammensetzung haben als die Schmelze. Derartige Schmelzen, welche nicht aus den Bodenkörpern allein aufgebaut werden können, sollen als inkongruente Schmelzen bezeichnet werden. Im Gegensatze dazu stehen die kongruenten Schmelzen, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Bodenkörper haben. Eine kongruente Schmelze liefert z. B. das Calciumchloridhexahydrat bei 30,2°. Bei dieser Temperatur wird also eine Lösung erstarren, welche die Zusammensetzung $CaCl_2 . 6H_2O$ hat. Setzen wir dieser Lösung nun einen andern Stoff hinzu, so wird die Gefriertemperatur nach bekannten Regeln erniedrigt, und die Gefrier-, resp. Schmelzkurve läßt sich annähernd durch eine Gerade wiedergeben, wie z. B. in Fig. 9 durch EA. Setzen wir der Lösung aber eine kleine Menge einer Komponente zu, in unserem Falle also Wasser oder $CaCl_2$, so wird dadurch der Schmelzpunkt ebenfalls erniedrigt, aber nur in sehr geringem Maße. Der Schmelzpunkt ist in diesem Falle nicht mehr der Schnittpunkt zweier Geraden, sondern das Maximum einer stetigen Kurve, z. B. Punkt C in Fig. 9.

Nach Kremann[1]) ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß die Verbindung der beiden Komponenten in der Schmelze teilweise wieder zerfallen ist. Dieses Gleichgewicht zwischen den Komponenten und der Verbindung wird durch Zusatz einer kleinen Menge der einen Komponente nur äußerst wenig verschoben, und daher ändert sich auch der Gefrierpunkt nur wenig. Aus dem Grade der Abflachung des Maximums läßt sich ein Schluß auf den Grad des Zerfalles der Verbindung in der Schmelze ziehen.

Wir wollen nun die Gefrierkurve eines Systemes von zwei Komponenten näher betrachten, welche sich miteinander auch zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, und wählen dazu das System Wasser-Salpetersäure[2]) (Fig. 11). Die beiden Komponenten bilden die Hydrate $HNO_3 . H_2O$ und $HNO_3 . 3H_2O$, die bei $-38°$, resp. $-18{,}5°$ schmelzen. Setzen wir reinem Wasser allmählich Salpetersäure zu, so geht die Gefriertemperatur vom Nullpunkte längs der Kurve AB herab. Ganz entsprechend fällt auch die Gefriertemperatur der reinen Salpetersäure ($-41{,}2°$) durch Zusatz von Wasser längs der Kurve GF. Der Schmelzpunkt des Trihydrates ist C. Derselbe wird durch Zusatz von Wasser längs CB, durch Zusatz von Salpetersäure längs CD erniedrigt.

[1]) R. Kremann, Sitz.-Ber. Wien **113**.

[2]) F. W. Küster und R. Kremann, Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 1.

Ganz entsprechend ergibt sich für das Monohydrat die Schmelzkurve DEF. Da sich beim Abkühlen längs den Kurven feste Phasen abscheiden, so sind die Systeme hier univariant, denn sie bestehen ja aus fester Phase, Lösung und Dampf. In den Schnittpunkten je zweier Kurven B, D und F treten zwei feste Phasen auf. Diese Punkte sind also kryohydratische Punkte, und wegen der Koexistenz von vier Phasen Quadrupelpunkte. In diesen Punkten sind die Systeme nonvariant.

Ein etwas komplizierteres Beispiel liegt in dem System $AgNO_3 + NH_4 . NO_3$ vor[1]). Erwärmt man Silbernitrat, so wandelt es sich bei 159,6° aus der rhomboedrischen Form in die rhombische um. Punkt O der Fig. 12. Das Ammoniumnitrat hat mehrere Umwand-

Fig. 11.

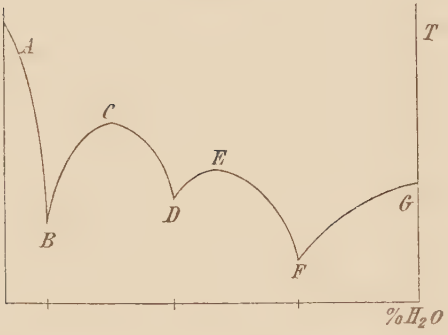
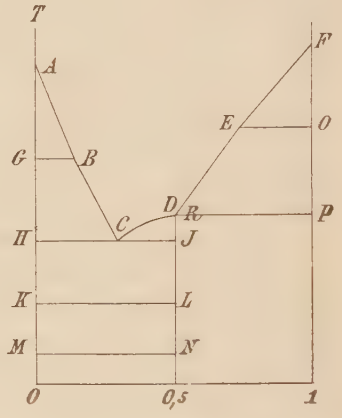


Fig. 12.



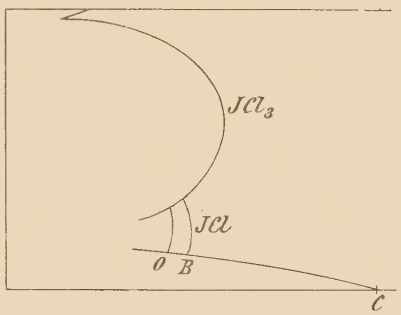
lungspunkte. Bei 25° (M) geht die β-rhombische Modifikation in die α-rhombische über, diese bei 85,5° (K) in die rhomboedrische, welche schließlich bei 125° (G) regulär wird. Der Schmelzpunkt des Ammoniumnitrats A (168°) sinkt durch Zusatz von Silbernitrat längs der Linie AC. Aus der Schmelze scheidet sich festes $NH_4 . NO_3$ als reguläre Modifikation ab, die sich im Punkte B in die rhomboedrische umwandelt. Ganz entsprechend sinkt der Schmelzpunkt des Silbernitrats F (208,8°) auf Zusatz von Ammoniumsalz, wobei sich das ausgeschiedene Silbersalz im Punkte E umwandelt. Beide Komponenten bilden nun ein Doppelsalz von der Formel $AgNO_3 . NH_4NO_3$, dessen Schmelzpunkt in D (109,6°) liegt. Durch Zusatz der Komponenten sinkt der Schmelzpunkt dieser Verbindung nach C und R, um hier die Schmelzkurven der beiden Nitrate zu schneiden. In diesen beiden

[1]) J. v. Zawidzki, Zeitschr. physik. Chem. **47**, 721.

Punkten scheiden sich also zwei feste Phasen ab, so daß C und R Quadrupelpunkte sind. R und D fallen zufällig sehr dicht zusammen. Durch die verschiedenen Umwandlungs-, Erstarrungs- und eutektischen Linien wird das Diagramm in neun Felder geteilt. Ueber der Kurve liegt das Schmelzgebiet. In den Feldern ABG, BCHG, CDJ, DEOP und EFO tritt als feste Phase das reguläre $NH_4 . NO_3$, das rhomboedrische $NH_4 . NO_3$, das Doppelsalz, das rhombische $AgNO_3$ und das rhomboedrische $AgNO_3$ auf. In den Feldern HJLK, KLNM, MN 0,5 O und 0,5 NLJDP1 koexistiert das feste Doppelsalz neben festem rhomboedrischen NH_4NO_3, der α-Modifikation, der β-Modifikation dieser Verbindung und dem festen rhombischen Silbernitrat.

Wir hatten bisher Systeme betrachtet, die aus mindestens einer nichtflüchtigen Komponente aufgebaut waren. Ein System aus zwei flüchtigen Bestandteilen liegt im Jod-Chlorgemisch vor, die mehrere Verbindungen miteinander bilden. Das Jodmonochlorid tritt in zwei Modifikationen auf, die monotrop sind. Die stabile α-Form schmilzt bei 27,2°, während die labile β-Modifikation bei 13,9° schmilzt und sich irreversibel in die andere Form umwandelt.

Fig. 13.



In Fig. 13 ist das Konzentrationsdiagramm des Systems dargestellt. Wir gehen vom Schmelzpunkt C des reinen Jods aus. Bei Zusatz von wachsenden Mengen Chlor erhalten wir die Schmelzkurve CBO, auf der sich also festes Jod aus der Lösung ausscheidet. Bei der Temperatur O haben wir einen kryohydratischen Punkt erreicht, denn hier kristallisiert neben Jod β-Jodmonochlorid aus. Auf Zusatz von mehr Cl steigt die Temperatur so lange, bis die Lösung die Zusammensetzung JCl hat. Dies ist der Schmelzpunkt der reinen β-Modifikation, 13,9°. Von hier ab fällt die Gefriertemperatur bis zu dem kryohydratischen Punkte, in dem β-JCl und JCl_3 nebeneinander auftreten.

Wie schon erwähnt wurde, ist die β-Modifikation des Monochlorids monotrop-labil und schmilzt tiefer als die α-Form. Daher liegen auch die kryohydratischen Punkte zwischen dieser stabilen Verbindung und Jod, resp. Jodtrichlorid höher als die der labilen Modifikation, wie die Figur zeigt. Beim Verfolgen der Schmelzkurve des Jods CBO

müßte man daher zuerst auf diese stabile Form stoßen. Aber da die unbeständigste Form zuerst auftritt, so wird der stabile kryohydratische Punkt übersprungen und wir kommen zu dem nächsten, wo sich die β-Modifikation ausscheidet. Im kryohydratischen Punkte 7,9° hat die Lösung die Zusammensetzung $JCl_{0,66}$; in dem entsprechenden Punkte 22,7 die Zusammensetzung $JCl_{1,19}$. Es ist übrigens ganz einerlei, ob wir über das α- oder das β-Jodmonochlorid weitergehen, wir kommen in jedem Falle auf die Trichloridkurve, deren Maximum bei 110° liegt. Dies ist also der Schmelzpunkt des JCl_3, und hier hat die Lösung, resp. Schmelze dieselbe Zusammensetzung. Bei weiterem Chlorzusatz nähern wir uns einem noch nicht realisierten kryohydratischen Punkte, wo neben Trichlorid festes Chlor auskristallisiert. Hier tritt also die Schmelzkurve des Chlors auf, das in reinem Zustande bei — 102° schmilzt.

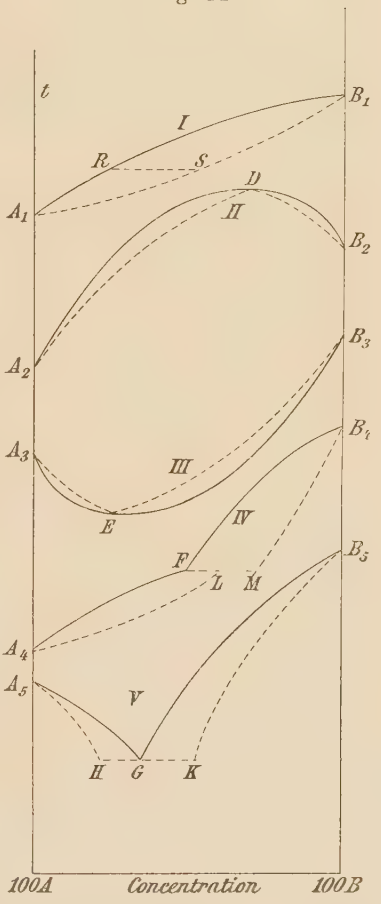
Was nun die Bedeutung der einzelnen Felder des Diagramms anbetrifft, so haben wir rechts von dem Kurvenkomplexe homogene flüssige Mischungen von Chlor und Jod. Die Zusammensetzung dieser Lösungen ändert sich vom reinen Jod bis zum reinen Chlor. Auf den Kurven selbst scheiden sich aus diesen Lösungen feste Substanzen ab. Zwei feste Phasen treten in den Schnittpunkten je zweier Kurven auf, in den kryohydratischen Punkten. In den Maximalpunkten der Kurven hat die flüssige Phase dieselbe Zusammensetzung wie die auskristallisierende feste Verbindung. Es sind dies also die Schmelzpunkte der reinen Verbindungen. Im Felde rechts von den Kurven existieren Zweiphasensysteme, Lösung und Dampf. Demnach sind diese Systeme divariant. Es kann die Temperatur und unabhängig dazu die Konzentration geändert werden. Der Druck des Systems hängt jedoch von diesen beiden Variabeln ab. Auf den Kurven koexistieren drei Phasen, eine feste, eine flüssige und eine gasförmige. Das System ist univariant: Konzentration und Druck hängen von der Temperatur ab. In den kryohydratischen Punkten endlich haben wir Quadrupelpunkte, da hier zwei feste, eine flüssige und eine gasförmige Phase im Gleichgewichte sind. Die Systeme sind nonvariant.

Links vom Kurvenzuge haben wir schließlich nur feste Phasen oder labile Zustände, die beim Uebergang ins Gleichgewicht in mehrere Phasen zerfallen, entweder in zwei feste oder in eine feste und eine flüssige, entsprechend dem Schnittpunkte mit der Kurve.

Die bisher betrachteten Systeme sind dadurch scharf gekennzeichnet, daß sich aus den Lösungen entweder die reinen Komponenten ausscheiden oder aber Verbindungen der beiden Komponenten nach

konstanten Gewichtsverhältnissen, also chemische Verbindungen (JCl, JCl_3 etc.), oder Hydrate ($Na_2SO_4 . 10H_2O$, $Na_2SO_4 . 7H_2O$) oder Doppelsalze ($AgNO_3 . NH_4NO_3$) u. a. Es kann nun auch der Fall eintreten, daß nicht die reine Komponente, sondern ein homogenes Gemisch beider Komponenten, oder einer Komponente und einer Verbindung beider, nach unbestimmten Verhältnissen aus der Lösung auskristallisiert. Dann sprechen wir von festen Lösungen und von Mischkristallen. Es sind hierbei verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem die beiden Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen von 0 bis 100 % bilden, oder nicht in allen Verhältnissen mischbar sind und eine Lücke in der Mischungsreihe zeigen, oder schließlich zu verschiedenen Kristallarten erstarren [1]). Von Bedeutung ist nun, daß die sich ausscheidenden Mischkristalle im allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben, als die Schmelze. Während der Kristallisation ändert sich demnach die Zusammensetzung der Schmelze und daher auch die Zusammensetzung der Mischkristalle. Da also Schmelze und Mischkristalle bei derselben Temperatur verschieden zusammengesetzt sind, so erhält man zwei verschiedene Kurven, welche die Zusammensetzung der Schmelze und die der Mischkristalle bei verschiedenen Temperaturen angeben. Bei vollständiger Mischbarkeit der Komponenten können die Erstarrungspunkte aller Mischungen zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten liegen (Fig. 14, I), es kann aber auch ein Maximum (II) oder ein Minimum vorhanden sein (Fig. 14).

Fig. 14.



Lassen wir eine Zweikomponentenschmelze nach dem Typus I

[1]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 385.

erstarren, so beginnt die Kristallisation, entsprechend der Zusammensetzung in der Schmelze, im Punkte R. Die sich zuerst ausscheidenden Mischkristalle haben die Zusammensetzung S. Durch die Auskristallisation ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze, und damit auch die Zusammensetzung der Kristalle. Das Schmelzen dieser Mischkristalle verläuft in umgekehrter Weise. Ueber den Zusammenhang der Zusammensetzungen der flüssigen und der festen Phase läßt sich sagen, daß die Schmelze einen größeren Gehalt an der Komponente hat, durch deren Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Ein Beispiel für den Erstarrungstypus I liegt im Naphtalin-β-Naphtol vor.

Nach Typus II besitzt die Erstarrungskurve der Schmelze und die Schmelzkurve der Mischkristalle je ein Maximum, und beide Maxima müssen, wie sich leicht ergibt, identisch werden. Ein Beispiel liegt in den Gemischen von d- und l-Carvoxim und vielleicht in den Blei-Thalliumgemischen vor.

Es können schließlich beide Kurven ein Minimum enthalten, Typus III. Ein Beispiel haben wir in den Gemischen von Azoxyanisol und Methoxyzimtsäure [1]) (Fig. 15).

Im Punkte F wandelt sich das feste Azoxyanisol in fließende Kristalle um, die bei C zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Das gleiche findet für die andere Komponente bei H und E statt. Die Umwandlungstemperaturen werden wechselseitig längs den Kurven FG und HG erniedrigt, so daß G der kryohydratische Punkt ist. Auf den Kurven scheiden sich die reinen Komponenten aus. Im Gegensatze dazu erhalten wir aus den homogenen Lösungen oberhalb CDE beim Abkühlen fließende Mischkristalle. Im Punkte D wandelt sich die ganze Mischung in fließende Mischkristalle um. Gehen wir von einem Punkte A der Schmelze aus, so haben wir eine klare Lösung. Bei P beginnt die Ausscheidung der fließenden Mischkristalle von der Zusammensetzung R und Trübwerden der Schmelze. Während die Zusammensetzung der Schmelze sich nun von P nach Q ändert, wandert die Zusammensetzung der fließenden Mischkristalle von R nach S, wo alles in flüssige Mischkristalle verwandelt worden ist. Bei weiterer Abkühlung bleibt der Zustand bis K ungeändert. Hier scheidet sich feste Methoxyzimtsäure ab, die Zusammensetzung der fließenden Mischkristalle ändert sich von K nach G, wo alles zu einem eutektischen Gemisch von festem Azoxyanisol und fester Methoxyzimtsäure

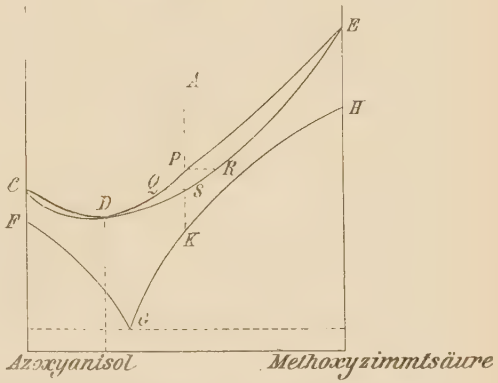
[1]) A. C. de Kock, Zeitschr. physik. Chem. 48, 129.

erstarrt. Aus dem Verhalten dieser beiden Komponenten läßt sich übrigens der Schluß ziehen, daß der sogenannte kristallinisch-flüssige Zustand eine homogene Phase vorstellt und nicht etwa eine Emulsion zweier Flüssigkeitsschichten.

Wir gehen nun zu dem Falle über, daß die Mischungsreihe eine Lücke aufweist. Dann kann die Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt oder einen eutektischen Punkt besitzen (Fig. 14, IV u. V).

Was den ersten Typus dieser Mischkristalle anbetrifft, so stellen alle Punkte oberhalb der Kurve AFB flüssige Mischungen, resp. Schmelzen dar. Mit den Schmelzen der Kurve FB koexistieren die festen Mischkristalle der Kurve MB, und ebenso entsprechen sich AF und AL. Bei der Umwandlungstemperatur findet ein diskontinuierlicher Uebergang der Mischkristalle L in M statt. Daher muß auch die Erstarrungskurve hier eine Unstetigkeit, einen Knick, besitzen. Ein Beispiel für diesen Typus bildet das System $AgNO_3$ — $NaNO_3$ [1]).

Fig. 15.



Beim nächsten Typus, dessen Erstarrungsreihe einen eutektischen Punkt besitzt, erstarren alle Schmelzen, deren Zusammensetzung außerhalb H und K liegt, zu homogenen Mischkristallen. Liegt die Zusammensetzung der Schmelze zwischen H und K, so erstarrt die Schmelze zu einem Konglomerat von Mischkristallen der Zusammensetzung F und G.

Ein interessantes Beispiel für diesen letzten Typus liegt im Kupfersauerstoffsystem vor [2]). Man hatte die Schmelzpunkte des Goldes, des Silbers und des Kupfers zu bestimmen gesucht und gefunden, daß der Schmelzpunkt des Goldes konstant bei 1064° lag. Der Schmelzpunkt des Silbers schwankte und derjenige des Kupfers lag bei 1084° oder 1103°, je nachdem Luft anwesend oder ausgeschlossen war. Bekanntlich mischt und verbindet sich Gold bei so hohen Temperaturen weder mit dem Sauerstoff noch mit dem Stickstoff der Luft. Wenn Gold also geschmolzen wird, so liegt ein Einkomponentensystem in drei Phasen vor, d. h. der Schmelzpunkt ist eindeutig bestimmt,

[1]) Hissink, Zeitschr. physik. Chem. **32**, 542.

[2]) E. Heyn, Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 1.

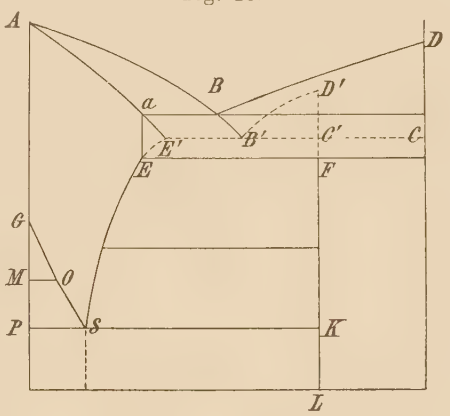
wie es experimentell gefunden wurde. Anders liegen die Verhältnisse beim Silber, das im geschmolzenen Zustande Sauerstoff aufzulösen vermag, um ihn beim Erstarren unter Spratzen wieder abzugeben. Hier haben wir also zwei Komponenten, Silber und Sauerstoff, und diese bilden beim Schmelzpunkt des Silbers drei Phasen, nämlich festes reines Ag, die flüssige Mischung von Silber und Sauerstoff und das gasförmige Silbersauerstoffgemisch. Nach der Phasenregel ist dies System univariant. Wir können also z. B. seine Temperatur variieren, wie denn auch ein schwankender Schmelzpunkt gefunden wurde. Was nun das obenerwähnte Sauerstoff-Kupfersystem anbetrifft, so ist zu beachten, daß diese beiden Komponenten sich bei höherer Temperatur zu Kupferoxydul vereinigen, welches sich in geschmolzenem Kupfer etwas aufzulösen vermag. Wird die Luft beim Schmelzen ausgeschlossen, so haben wir ein Einkomponentensystem und der Schmelzpunkt ist ein Tripelpunkt. Reines Kupfer schmilzt daher bei Ausschluß der Luft konstant bei 1103°. Lassen wir nun Luft, resp. Sauerstoff hinzutreten, so bildet sich Kupferoxydul, das sich mit dem flüssigen Kupfer in allen Verhältnissen mischt. Die Löslichkeit des Cu gegenüber Cu_2O wird beim Uebergang flüssig-fest sehr minimal, praktisch gleich Null, so daß Punkt H in Fig. 14, II sehr nahe an die linke Vertikale heranrückt. Im eutektischen Punkte G hat die Mischung 3,5% Cu_2O und schmilzt dann bei 1084°. Dieses ist also der untere Schmelzpunkt des Kupfers. Die andern Kupferlegierungen haben eine sich über mehrere Grade (den sogenannten Temperaturtrajekt) erstreckende Erstarrung, deren unterer Punkt 1084° ist.

Hier schließt sich nun ein Zweikomponentensystem von hoher praktischer Bedeutung an, das allerdings noch nicht vollständig erforscht worden ist, aber nichtsdestoweniger wegen einer Wichtigkeit hier besprochen werden soll. Es sind dies die Eisen-Kohlenstoff-stofflegierungen. Das Eisen tritt, wie früher angedeutet wurde, in drei Modifikationen als α-, β- und γ-Ferrit auf, der bei 1600° schmilzt. Der Kohlenstoff tritt uns im technischen Eisen als Graphit, seltener als Diamant entgegen. Von Eisen-Kohlenstoffverbindungen ist ein Karbid zu erwähnen, Fe_3C, der Cementit. Ein inniges Gemenge von Ferrit und Cementit wird als Perlit bezeichnet. Eine feste Lösung von Kohlenstoff in γ-Ferrit wird Martensit genannt. An der Hand des C-T-Diagramms möge nun das Verhalten der Eisen-Kohlenstoffschmelze erläutert werden[1]) (Fig. 16).

[1]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. Elektrochem. **10**, 489.

Es ist hier A der Schmelzpunkt des reinen Eisens, des γ-Ferrits. G und M sind die beiden Umwandlungspunkte der α- und β-Modifikation. AB und BD sind die Erstarrungskurven der Schmelzen von 0 bis 8% Kohlenstoff. Die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Mischkristalle ist durch Aa gegeben. Diese Mischkristalle sind also feste Lösungen von Kohlenstoff in Eisen, es sind die Martensite. Auf der Kurve DB scheidet sich Graphit aus der Schmelze aus. Punkt B ist der eutektische Punkt der Schmelzen, in dem sich Graphit und Martensit von 2% C ausscheidet. Der eutektische Punkt selbst liegt bei 4,3% C. Die Eisen-Kohlenstoffschmelzen von 0 bis 2% C erstarren demnach zu einem Gemisch von homogenen Martensitkristallen von 0 bis 2% C. Von 2 bis 4,3% C erhalten wir ein Gemisch der 2%igen Martensitkristalle mit dem eutektischen Gemische, und von 4,3% C an resultieren Graphit und eutektisches Gemisch.

Fig. 16.



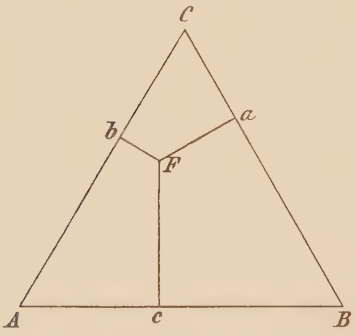
Während nun γ-Ferrit Kohlenstoff zu lösen vermag unter Bildung der Martensitmischkristalle, geht dem β-Ferrit diese Fähigkeit ab. Daher muß sich beim Umwandlungspunkte der beiden Modifikationen reines β-Ferrit ausscheiden und das γ-Ferrit an Kohlenstoff anreichern. Es liegen hier ganz analoge Verhältnisse vor, wie beim Ausfrieren der Lösungsmittel aus einer binären Lösung. Ebenso wie hier die Gefriertemperatur durch die allmähliche Konzentration der übrigbleibenden Lösung bis zum kryohydratischen Punkte sinkt, so fällt auch die Umwandlungstemperatur des γ- und β-Ferrits längs der Kurve GO. In diesem Punkte wandelt sich das ausgeschiedene β-Ferrit in die α-Modifikation um und diese scheidet sich auch längs der Kurve OS aus den Martensiten aus. Die Martensite mit mehr als 0,9% Kohlenstoff scheiden indessen beim Abkühlen kein Ferrit aus, sondern den angehäuften Kohlenstoff, und zwar als chemische Verbindung Fe_3C, als Cementit. Dieser Entmischungsvorgang geschieht auf der Kurve ES. Demnach ist S ein eutektischer Punkt. Hier muß sich also ein inhomogenes Gemisch von α-Ferrit und Cementit abscheiden, den Kryohydraten vergleichbar. Dieses α-Ferrit-Cementitgemisch hat also eine

konstante Zusammensetzung und wird als Perlit bezeichnet. Es gilt demnach das Symbol: feste Lösung $\underset{\longleftarrow}{\overset{670^0}{\longrightarrow}}$ α-Ferrit + Cementit.

Bei Eisen-Kohlenstoffschmelzen mit höherem C-Gehalte kann es nun weiter vorkommen, daß sich der Kohlenstoff nicht als Graphit ausscheidet, sondern als Fe_3C, als Cementit. Es wird dabei also der eutektische Punkt B übersprungen, und wir treffen auf den Quadrupelpunkt B′, in dem sich Martensit und Cementit abscheiden. Denn D′B′ ist die Schmelzkurve des Cementits. Vergl. hierzu die beiden eutektischen Punkte im Chlor-Jodsystem, Fig. 13. Jenseits 6,67 % C (Prozentgehalt des Cementits) scheidet sich aus der Schmelze neben Cementit noch Graphit ab, also rechts von D′L. Bei 800 ° scheint der Cementit in eine andere Modifikation überzugehen.

Es ist nun möglich, daß der Cementit keine stabile Verbindung ist, sondern allmählich in Eisen (α-Ferrit) und Kohlenstoff (Graphit) zerfällt. Dann wird ein Gleiches auch im Perlit vor sich gehen, und wenn die verschiedenen Eisen-Kohlenstoffe ins Gleichgewicht gekommen sein werden, wozu allerdings sehr lange Zeit erforderlich ist, dann resultiert ein Gemenge von α-Ferrit und Graphit.

Fig. 17.



Dreikomponentensysteme.

Hiermit wollen wir zu den Dreikomponentensystemen übergehen, welche ebenfalls eine hohe praktische Bedeutung besitzen. Aus der Phasenregel geht hervor, daß ein nonvariantes Dreikomponentensystem fünf Phasen besitzen muß. Mit abnehmender Phasenzahl steigt dann die Zahl der Freiheiten, der unabhängigen Variabeln. Für die graphische Darstellung derartiger Systeme sind mehrere Methoden im Gebrauch. Hat man z. B. zwei Salze, die sich in Wasser als der dritten Komponente auflösen, so benützt man rechtwinklige Koordinaten. Die eine Koordinate wird als Temperaturachse benützt, auf den beiden andern trägt man die Konzentration der beiden Salze in einer gewissen Menge Wasser ab. Haben die drei Komponenten in ihrem Verhalten gewisse Aehnlichkeit, indem sie sich z. B. gegenseitig lösen, so muß man eine andere Darstellungsmethode benützen. Jeder Punkt eines gleichseitigen Dreiecks hat die Eigenschaft, daß die Summe seiner Projektionen auf die drei Seiten gleich einer Höhe,

gleich der Einheit ist. Stellt uns demnach ein Punkt P im Innern des Dreiecks (Fig. 17) die Zusammensetzung eines ternären Systems dar, so gibt uns jede Höhe dieses Punktes den Gehalt der einzelnen Komponente. Fb ist z. B. die Menge der Komponente B, Fa die von A und Fc die von C. In den Eckpunkten des Dreiecks ist die Konzentration der Komponenten daher gleich 1, während sie auf den gegenüberliegenden Seiten gleich 0 geworden ist.

Man kann das gleichseitige Dreieck auch in der Weise benützen, daß man die resp. Mengen der drei Komponenten nacheinander auf einer Seite abträgt, AD, DE und EB in Fig. 18.

Zieht man durch D und E die Parallelen zu AC und BC, so gibt uns P die Zusammensetzung des Systems an.

Bei diesen beiden Methoden läßt sich die Temperatur berücksichtigen, indem man sie auf eine Senkrechte zur Dreiecksfläche auf-

Fig. 18.

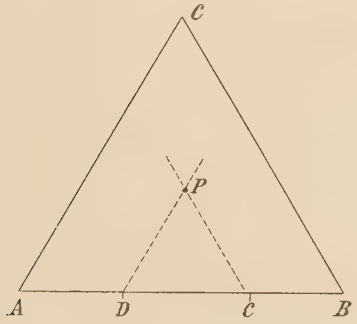
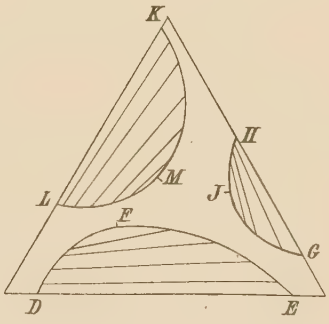


Fig. 19.



trägt. Es resultiert dann also ein dreiseitiges Prisma, und jeder Querschnitt durch dieses Prisma, senkrecht zu den drei Kanten, ist eine isotherme Fläche.

Die Dreikomponentensysteme, welche nur aus flüssigen und gasförmigen Phasen aufgebaut sind, haben im allgemeinen kein praktisches Interesse und sollen daher nur kurz angedeutet werden. In diesen Fällen dürfen die drei Komponenten nicht völlig mischbar miteinander sein, sondern nur begrenzt. Es lassen sich dabei drei Fälle unterscheiden, je nachdem die drei Komponenten bei verschiedenen Konzentrationen ein Schichtenpaar, resp. zwei oder mehr Schichtenpaare zu bilden vermögen (Fig. 19).

Der erste Fall liegt im System Wasser, Chloroform, Essigsäure vor. Die beiden ersten Komponenten sind nur begrenzt miteinander mischbar. Auf Zusatz von Essigsäure steigt die Mischbarkeit, und

die Konzentrationen der beiden Schichten sind durch die Kurve DEF angegeben. Koexistierende Schichten sind auf dieser Kurve durch Gerade verbunden. Im Punkte F werden diese korrespondierenden Schichten identisch; dies ist also der kritische Lösungspunkt.

Durch Veränderung der Temperatur kann die Löslichkeitskurve und der kritische Punkt verschoben werden, so daß aus der offenen eine geschlossene Kurve entsteht, die immer kleiner wird und schließlich verschwindet.

Der zweite Fall, daß zwei Schichtenpaare auftreten können, ist im ternären System Wasser-Anilin-Phenol aufgefunden worden. Im einfachsten Falle erhält man zwei Löslichkeitskurven DEF und GHJ. Diese können aber sich ausdehnen und ineinander übergehen, so daß dann die kritischen Punkte verschwinden.

Im letzten Falle endlich kommt noch eine dritte Löslichkeitskurve KLM hinzu. Auch hier können die kritischen Punkte dadurch verschwinden, daß die drei Löslichkeitskurven sich schneiden und überdecken.

Die Tensionsverhältnisse derartiger Systeme sind von Schreinemakers[1]) ausführlich untersucht worden, können hier aber übergangen werden.

Von Dreikomponentensystemen, welche auch feste Phasen enthalten, sei das System Bernsteinsäurenitril-Silbernitrat-Wasser[2]) erwähnt. Als feste Phasen können hier auftreten:

a) Die drei Komponenten: Eis, Nitril, Nitrat.

b) Binäre: $C_2H_4Cy_2 \cdot 4AgNO_3$, $C_2H_4Cy_2 \cdot 2AgNO_3$, $C_2H_4Cy_2 \cdot AgNO_3$.

c) Ternäre: $2C_2H_4Cy_2 \cdot AgNO_3 \cdot H_2O$. $4[C_2H_4Cy_2 \cdot AgNO_3] \cdot H_2O$(?).

Von diesen acht festen Phasen können das Nitril und die erste ternäre Verbindung mit zwei flüssigen Phasen im Gleichgewichte sein. Zieht man den Dampf mit in Betracht, so hat man dann fünf Phasen nebeneinander. Das ist nur in einem Quintupelpunkte möglich. Hier ist das System also nonvariant; Temperatur, Druck und Konzentration sind eindeutig bestimmt. Bei der großen Anzahl von festen Phasen hat das System natürlich mehrere Quintupelpunkte.

Ganz entsprechende Resultate hat man bei der phasentheoretischen Untersuchung der Systeme: Zinkchlorid-Salmiak-Wasser[3]) und Antimontrichlorid-Salzsäure-Wasser[4]) gefunden.

---

[1]) Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem. **35**, **36**, **37**, **38**, **40** u. w.

[2]) W. Middelberg und Schreinemakers, Zeitschr. physik. Chem. **43**, 303.

[3]) A. Meerburg, Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 199.

[4]) van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 272.

Sind die drei Komponenten gegeben und außerdem Druck, Temperatur und Konzentration festgelegt, so läßt sich leicht die Anzahl sämtlicher Phasen bestimmen und dadurch ein Schluß auf die Anzahl der Bodenkörper machen. Haben wir z. B. als Komponenten HgO, H_2O und CrO_3 [1]), und wird bei konstanter Temperatur gearbeitet, ist über T also verfügt worden, so ist bei Anwesenheit von vier Phasen dieses System nonvariant. Liegen auf dem Boden also zwei feste Phasen, z. B. HgO und $3HgO \cdot CrO_3$, so ist die Konzentration der darüber befindlichen Lösung an CrO_3 gegeben und konstant. Dieser CrO_3-Gehalt der Lösung darf sich also durch Wasserzusatz nicht ändern. Er bleibt vielmehr konstant, indem etwas basisches Salz hydrolysiert. Durch Wasserzusatz ändert sich also nur das Verhältnis der beiden festen Phasen. Setzt man umgekehrt zu der Lösung Chromsäure hinzu, so wächst die Menge des basischen festen Salzes auf Kosten des Oxyds und zwar so lange, bis dieses verschwunden ist. Dann ist also eine Phase verschwunden und das System um eine Freiheit reicher, d. h. die Konzentration kann sich nun ändern, und zwar wächst sie so lange, bis eine neue feste Phase auftritt, das neutrale Salz $HgCrO_4$. Aus der Konstanz der Lösungskonzentration und den Analysen des Bodenkörpers ergab sich so auf Grund der Phasenregel, daß Quecksilberoxyd und Chromsäure in Gegenwart von Wasser nur zwei Salze zu bilden vermögen, ein basisches $3HgO \cdot CrO_3$ und ein neutrales $HgCrO_4$. Aehnliche Resultate wurden auch für andere Säuren gefunden, für Salpetersäure, Schwefelsäure und Flußsäure. Von Bedeutung ist, daß man das Gleichgewicht zweier benachbarter Hydrolysenstufen eines Salzes zur Erzeugung konstanter, nur von der Temperatur abhängiger Säurekonzentrationen benützen kann.

Wir wollen nun zu solchen Systemen übergehen, welche aus drei festen Komponenten aufgebaut sind, und zwar wollen wir zuerst den Fall ins Auge fassen, daß sich beim Erstarren eines Gemisches der Komponenten keine Verbindung ausscheidet, sondern die reinen Komponenten. Liegt eine Schmelze aus je zwei Komponenten vor, so ergibt sich eine Schmelzkurve mit einem eutektischen Punkte auf jeder Seite des Prismas, also z. B. in Fig. 20 die Kurven Ak_1B, Bk_2C und Ck_3A, wo k_1, k_2, k_3 die eutektischen Punkte sind. Gehen wir nun von dem entektischen Gemische aus und setzen steigende Mengen der dritten Komponente zu, so wird dadurch die Temperatur

[1]) A. Cox, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 146.

des eutektischen Punktes noch mehr erniedrigt, und wir bewegen uns auf der Linie $k_1 K$ entlang (Fig. 20).

Da die eutektischen Linien Gemischen entsprechen, welche schließlich identisch werden, so müssen sich diese Kurven in einem Punkte schneiden, in dem eutektischen Punkte K des ternären Systems. Ein tiefer schmelzendes Gemisch als dieses kann also durch eine andere Kombination der drei Komponenten nicht erreicht werden.

Ein Beispiel für diesen Typus haben wir in dem System: Blei-Zinn-Wismut. Die Temperatur des eutektischen Gemisches von

Wismut-Blei ist	127 °
Wismut-Zinn	133 °
Blei-Zinn	182 °.

Das ternäre eutektische Gemisch besteht aus 52 Teilen Wismut, 32 Teilen Blei, 16 Teilen Zinn und schmilzt bei 96 °.

Fig. 20.

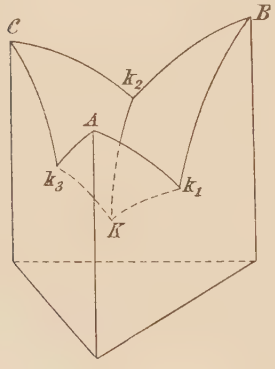
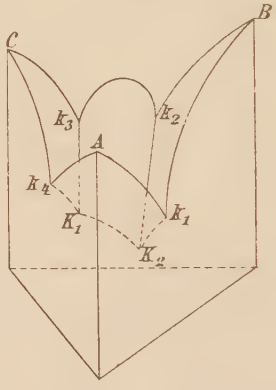


Fig. 21.



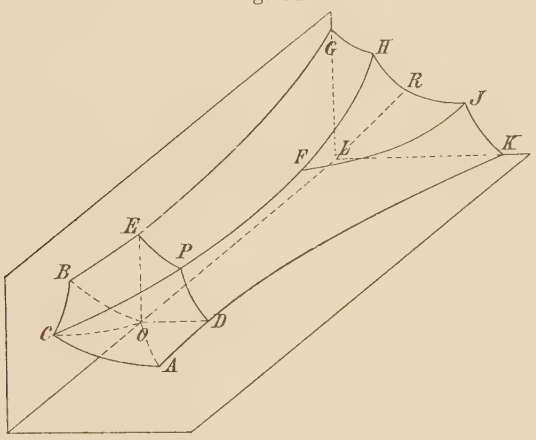
Bilden zwei Komponenten eine Verbindung miteinander, so erhält man, wie bei den Zweikomponenten gezeigt wurde, zwei eutektische Punkte, entsprechend den Punkten k_3 und k_4 in Fig. 21. Setzt man diesen beiden eutektischen Gemengen die dritte Komponente zu, so fällt die Temperatur beider eutektischer Gemenge und wir bewegen uns auf den Kurven $k_3 k_1$ und $k_4 k_2$ entlang bis zu den Schnittpunkten mit den andern beiden entsprechenden eutektischen Kurven. Es resultieren dadurch also zwei ternäre eutektische Punkte k_1 und k_2. Beispiele für diesen Typus liegen im System: Aethylenbromid, Pikrinsäure-β-Naphtol vor.

Eine besondere Klasse von Dreikomponentensystemen liegen in den wäßrigen Lösungen zweier Salze vor. Eine bequeme graphische Dar-

stellung dieser Systeme erhält man, wenn der Gehalt der Lösung an den beiden Salzen auf zwei rechtwinklige Achsen aufgetragen wird. Die dritte Achse bleibt dann für die Temperatur und alle Schnitte, rechtwinklig zur Temperaturachse sind isotherme Flächen.

Es bedeutet in Fig. 22 die Linie O L die Temperaturachse und zwar ist O der Gefrierpunkt des reinen Wassers. In der horizontalen Fläche liegen die Lösungen, welche nur das Salz M enthalten, während der Gehalt der Lösungen an dem zweiten Salze N parallel zu L G aufgetragen wird. Gehen wir vom reinen Wasser aus und tragen wir steigende Mengen des Salzes M ein, so bewegt sich der Gefrierpunkt dieser Lösungen auf der Kurve O A und erreicht in A den eutektischen Punkt, wo sich neben Eis auch noch das feste Salz ausscheidet. Es

Fig. 22.



liegen dann vier Phasen vor, so daß wir ein univariantes System haben. Ganz entsprechend koexistieren im Punkte B Eis, festes Salz N, Lösung und Dampf. Wir halten nun die erste Lösung an M gesättigt und setzen allmählich mehr N-Salz hinzu. Dann ändert sich die Löslichkeit von M längs der Kurve A C, und entsprechend liefert die zweite Lösung die Kurve B C. Im Punkte C koexistieren demnach drei feste Phasen, nämlich Eis, die beiden festen Salze M und N, außerdem die Lösung und der Dampf. Demnach ist der Punkt ein Quintupelpunkt, das System ist nonvariant. Arbeiten wir bei konstanter Temperatur, z. B. bei 0°, so resultiert die Isotherme E P D. O D ist also die Löslichkeit des Salzes M in reinem Wasser bei 0°, O E die des zweiten Salzes N. Die Kurve D P gibt uns die Löslichkeit der ersten Komponente bei steigendem Zusatz der zweiten an,

und EP die entsprechende Kurve des andern Salzes. Die Linie ADK ist die Löslichkeitskurve von M, und BEG die von N. Sie werden unten durch die eutektischen Punkte A und B begrenzt, auf der andern Seite durch die Siedepunkte der Lösungen. Auf der Kurve CPF liegen die Lösungen, welche an beiden Salzen gesättigt sind. Diese Linie wird einerseits durch den Quintupelpunkt C begrenzt, andererseits kann sie sich bis zum Siedepunkte erstrecken, oder aber, wie in der Figur, bis zu einem Punkte F, wo eine neue feste Phase auftritt, ein Doppelsalz der beiden Komponenten. Demnach ist auch F ein Quintupelpunkt. Dem Doppelsalze M . N kommt im allgemeinen eine andere Löslichkeit zu, wie den Komponenten. Ist das Doppelsalz aus je einem Molekül der beiden Salze zusammengesetzt, so ist die Löslichkeit bei einer Temperatur L durch den Punkt R gegeben, da LR die Winkelhalbierende von GLK ist. Durch Zusatz einer Komponente zur Lösung des Doppelsalzes wird dessen Löslichkeit längs HRJ verändert, bis in H und K die Lösung sowohl an Doppelsalz wie auch an Komponente gesättigt ist. Aus Lösungen der Fläche FHJ kristallisiert demnach nur Doppelsalz, aus CBEGHFPC nur Komponente N, aus CADKJFPC nur M, und aus OABC nur Eis aus. Auf den Kurven CF sind die beiden Komponenten im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf, auf FH Doppelsalz und Komponente N, auf FJ Doppelsalz und Komponente M, auf CA Eis und M, und schließlich auf CB Eis und N. Im Quintupelpunkte C koexistieren Eis, Salz M, Salz N, Lösung, Dampf, und in dem zweiten Quintupelpunkte Doppelsalz, M, N, Lösung und Dampf. Die Lösungen, welche sich innerhalb der Raumfigur befinden, sind ungesättigt, die außen befindlichen aber übersättigt.

Ein ausführlich untersuchtes Beispiel liegt in dem System Wasser-Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat vor. Der kryohydratische Punkt A für Kaliumsulfat liegt bei $-1{,}2^0$, Punkt B für Magnesiumsulfat, und zwar für das Heptahydrat, bei -6^0. Der Quintupelpunkt C, wo Eis, K_2SO_4 und $MgSO_4 . 7H_2O$ koexistieren, liegt bei $-4{,}5^0$. Im Punkte F bei -3^0 tritt ein Doppelsalz auf, der Schönit $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$. Während nun das Kaliumsulfatfeld kontinuierlich bis zur Kochgrenze verläuft, wandelt sich das Magnesiumheptahydrat bei $48{,}2^0$ in das Hexahydrat um, so daß auf der Kurve BEG ein Knick auftritt, welcher in eine Kurve übergeht, die das Heptahydratfeld vom Hexahydratfeld trennt. Ferner tritt noch eine kleine Komplikation dadurch ein, daß auch der Schönit sich noch in ein anderes Doppelsalz umwandelt, in den Kaliastrakanit $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$.

Die Bestimmung der Existenzgebiete von Doppelsalzen ist von großer Wichtigkeit, da sie uns einen Einblick in die Entstehungsweisen der Salzlager gestatten. Es liegen daher auch schon eine große Anzahl von Untersuchungen aus diesem Gebiete vor, die allerlei Interessantes zu Tage gefördert haben [1]).

Man hat versucht, die Phasentheorie auch auf die konstanten galvanischen Elemente anzuwenden [2]). Dabei ist jedoch zu beachten, daß in einem galvanischen Elemente kein Gleichgewicht herrscht. Zerlegt man das Element aber in zwei Systeme: Metall-Elektrolyt, so hat man im allgemeinen in jedem dieser Systeme drei Komponenten. Das Daniellelement baut sich einerseits aus dem Dreikomponentensystem: Cu, $CuSO_4$, H_2O, andererseits aus Zn, $ZnSO_4$, H_2O auf. In jedem System haben wir vier Phasen, nämlich zwei feste, Cu und $CuSO_4 . 5H_2O$, ferner die Lösung und den Dampf, resp. Zn, $ZnSO_4 . 7H_2O$, Lösung und Dampf. Es ist demnach jede Seite des Elementes univariant, und bei bestimmter Temperatur nonvariant, d. h. die E. M. K. ist konstant. Ist kein festes Kupfersulfat als Bodenkörper vorhanden, so liegen nur drei Phasen vor, und das System ist trotz gegebener Temperatur univariant, wie denn auch die E. M. K. eines derartigen Elementes von der Elektrolytkonzentration abhängt.

Vierkomponentensysteme.

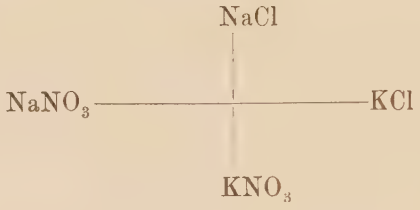
Damit wollen wir uns schließlich den Vierkomponentensystemen zuwenden, welche bisher nur wenig bearbeitet worden sind. Denn wie man leicht sieht, ist die Anzahl der Kombinationen hier eine überaus große, wie denn zum nonvarianten Systeme nicht weniger als sechs Phasen gehören.

Von gewisser Bedeutung sind in diesem Gebiete die „reziproken Salzpaare". Als solche sollen Salzpaare bezeichnet werden, die sich gegenseitig umsetzen können [3]), wie z. B. $NaCl + KNO_3$ und $KCl + NaNO_3$. Bei bestimmter Temperatur ist von diesen beiden Salzpaaren nur eins beständig. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist z. B. $NaCl + KNO_3$ beständig. Daher wird sich das andere stets in dieses umzusetzen suchen. Ebenso ist von den reziproken Salzpaaren $BaCl_2 + NaNO_2$ und $NaCl + Ba(NO_2)_2$ das letzte stabile und bildet sich aus dem ersten [4]).

[1]) van't Hoff und seine Mitarbeiter, Sitz.-Ber. Preuß. Akad.
[2]) Jahrb. Elektrochem. **10**, 91.
[3]) Meyerhoffer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 261.
[4]) O. N. Witt und Ludwig, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4384.

Bei reziproken Salzpaaren liegen drei Komponenten vor, denn das vierte Salz kann stets aus den drei anderen aufgebaut werden. So ist z. B. $NaCl = NaNO_3 - KNO_3 + KCl$ u. s. w. Arbeitet man in wäßrigen Lösungen, so kommt das Wasser als vierte Komponente hinzu.

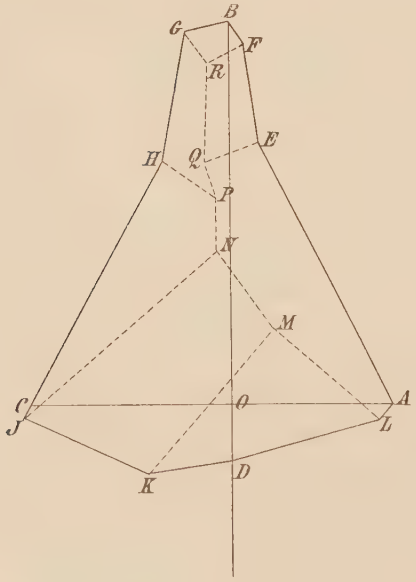
Will man die Verhältnisse derartiger reziproker Salzpaare übersichtlich graphisch darstellen, so trägt man den Gehalt der Lösungen an jedem der vier Salze vom Schnittpunkte zweier sich rechtwinklig schneidender Geraden ab, und zwar so, daß gleichionige Salze stets benachbart sind.



Wir wollen das System: $MgSO_4$ und KCl, resp. $MgCl_2$ und K_2SO_4 untersuchen. Die Löslichkeiten der vier Salze sind in Fig. 23 auf den Achsen abgetragen.

Punkt A bedeutet die Sättigung reinen Wassers an KCl, Punkt D gilt für Kaliumsulfat. Setzt man der Chlorkaliumlösung Kaliumsulfat zu und umgekehrt, so scheidet sich KCl längs der Linie AL, Sulfat längs DL aus. Im Schnittpunkte L koexistieren also Dampf, Lösung, Chlorkalium und schwefelsaures Kalium. Etwas verwickelter liegen die Verhältnisse schon in dem Quadranten, der durch die Chlorkaliumachse OA und die Chlormagnesiumachse OB eingeschlossen wird. Diese beiden Salze bilden nämlich ein Doppelsalz miteinander, den Carnallit $KCl.MgCl_2.6H_2O$. Die Löslichkeitslinie des Carnallits ist durch EF gegeben, so daß in E Chlorkalium und Carnallit, in F Chlormagnesium

Fig. 23.



und das Doppelsalz gleichzeitig auskristallisieren. Der Quadrant zwischen der Chlormagnesium- und Magnesiumsulfatachse wird begrenzt durch die Löslichkeitskurve des Heptahydrats CH, des Hexahydrats HG und des Magnesiumchlorids BG. Im letzten Quadranten schließlich haben wir noch die Schönitkurve ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$) JK.

Fügen wir den Lösungen nun noch ein drittes Salz zu, so wird wiederum eine Veränderung der Löslichkeiten eintreten. Im Punkte L z. B. haben wir Chlorkalium und Kaliumsulfat als Bodenkörper. Auf Zusatz von Magnesiumchlorid oder Sulfat bewegt sich die Löslichkeit der beiden Kaliumsalze längs der Linie LM, bis in M Schönit als dritter Bodenkörper auftritt. Längs der Kurve HM sind Schönit und Kaliumsulfat im Gleichgewichte. Demnach ist DLMKD das K_2SO_4-feld, und ganz entsprechend kristallisiert auf den Feldern

AEQPNMLA . . .	Chlorkalium
EFRQE	Carnallit
BGRFB	Chlormagnesium
GHPQRG	$MgSO_4 . 6H_2O$
HCJNPH	$MgSO_4 . 7H_2O$
JKMNJ	Schönit

aus.

Auf den Trennungslinien dieser Felder koexistieren zwei Bodenkörper, und in den Punkten M, N, P, Q und R sogar drei. In diesen Punkten besteht das System also aus fünf Phasen, so daß es univariant ist. Die Temperatur kann noch geändert werden.

Ein praktisch bedeutsames Vierphasensystem liegt im Ammoniaksodaprozeß vor[1]). Die beiden reziproken Salzpaare sind $NaCl + NH_4 . HCO_3$ und $NaHCO_3 + NH_4Cl$. Da drei dieser Salze unabhängig sind und das vierte bestimmen, so bildet das Wasser die vierte Komponente.

Systeme von mehr als vier Komponenten haben bisher einer zielbewußten Untersuchung und Durcharbeitung noch nicht unterlegen. Dies ist nicht etwa darauf zurückzuführen, daß hier die Phasenregel versagt. Vielmehr ist, wie die Phasenregel zeigt, die Mannigfaltigkeit und Komplikation der Polykomponentensysteme eine derartig große, daß ein einzelner Forscher kaum im stande ist, hier allein eine Untersuchung völlig durchzuführen. Und doch sind diese

[1]) P. P. Fedotieff, Zeitschr. physik. Chem. **49**, 162.

Systeme von hoher Bedeutung, nicht allein für die theoretische Chemie, sondern auch hauptsächlich für Mineralogie und Geologie. Denn der Mannigfaltigkeit der Mineralien und Gesteine liegen Systeme von vielen Komponenten zu Grunde, und sind diese uns nach allen Richtungen hin bekannt, dann ist auch die Frage nach der Genesis eines Minerals, eines Gesteins befriedigend gelöst.

Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel.

Von

Dr. Paul Cohn,

Dozent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Einleitung.

Ebenso wie wir heute Energie und Materie als in konstanten Mengen vorhanden betrachten, so hat es auch den Anschein, als ob die Summe des menschlichen Wissens konstant wäre, denn je größer die Zahl der Entdeckungen auf einem Gebiete wird, umso klaffendere Lücken entdecken wir in dem, was wir noch vor kurzem für zusammenhängend hielten. Obiger Satz gilt wohl vor allem für das in den folgenden Seiten abgehandelte Gebiet „Anwendung von Chemikalien zu Heilzwecken".

Die Zahl der als Medikamente verwendeten chemischen Individuen steigt täglich, aber trotzdem sind wir uns in den meisten Fällen durchaus nicht klar über den Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung, die meisten Versuche „neue" Heilstoffe herzustellen sind rohe Empirie. Ein einziges Werk ist vorhanden, das sich zur Zeit mit einer Theorie der Arzneimittelsynthese auf Grundlage des Zusammenhanges zwischen Struktur und Wirkung beschäftigt, das Buch Dr. Sigmund Fränkels[1]).

Vom hohen Unterrichtsministerium wurde ich damit beauftragt, am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien Vorlesungen über pharmazeutische Präparate zu halten. Es ist selbstverständlich, daß sich diese Vorlesungen bedeutend von dem unterscheiden mußten, was beispielsweise an den Hochschulen unter diesem Titel geboten wird. Hier handelt es sich darum, in einer sehr kurzen Zeit bei den Hörern Verständnis für die Zeitfragen auf diesem Gebiete zu erwecken, damit sie im pharmazeutischen Fabrikbetriebe als denkende Mitarbeiter ver-

[1]) Die Arzneimittelsynthese, auf Grundlage des Zusammenhanges zwischen chemischer Struktur und physiologischer Wirkung. Berlin, Verlag von Julius Springer 1901 u. 1906.

wendbar werden; denn auch in Oesterreich beginnt die pharmazeutische Großindustrie aktuell zu werden; immer fühlbarer macht sich der Mangel einer solchen bei uns geltend.

Bei der Ausarbeitung meiner Vorlesungen, die ich hier vorlege, stieß ich auf manche Schwierigkeiten, hoffe aber all denen, die zwar Interesse für dieses Gebiet, aber nicht viel Zeit übrig haben, in meinem Büchlein eine befriedigende Uebersicht darüber bieten zu können. Bei der Zusammenstellung des Materials und Korrektur hatte ich mich der Unterstützung meines Assistenten, Herrn Robert Plohn, zu erfreuen, dem ich an dieser Stelle besten Dank sage.

Anorganische Präparate.

Das Wasser.

Hydrotherapie, Thermen, Mineralwässer.

Von anorganischen Substanzen verdient auch vom pharmazeutischen Standpunkt, so satirisch dies klingen mag, das Wasser an die Spitze der Betrachtungen gestellt zu werden, schon vor allem wegen seiner Bedeutung für das Leben überhaupt und wegen seines Vorkommens in ungeheuren Mengen in der Natur. Lange Zeit wurde es für ein Element gehalten, bis es 1780 Cavendish als Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs erkannte, woraus James Watt die Zusammengesetztheit folgerte. Drei Jahre später wies Lavoisier die qualitative und quantitative Zusammensetzung nach und 1803 lehrten die Forschungen Humboldts und Gay-Lussacs die volumetrischen Beziehungen zwischen Wasser- und Sauerstoff kennen. In der Natur, in deren Getriebe das Wasser die größte Rolle spielt, in der es eine Grundbedingung für die Möglichkeit des Lebens ist, kommt es wegen der Leichtigkeit, mit der es fremde Stoffe löst, niemals rein vor, sondern an verschiedenen Orten der Erde mit ganz verschiedenen Verunreinigungen. Da man aber zu pharmazeutischen Zwecken erstens eine gleichmäßige Zusammensetzung der Medikamente, gleichgültig, an welchem Ort sie hergestellt werden, fordern muß, und da die im Wasser eventuell vorhandenen Stoffe die zu Heilzwecken ihm einzuverleibenden auch häufig beeinflussen, ja wie, um nur ein Beispiel zu geben, ein freies Kohlendioxyd oder Karbonate enthaltendes Wasser die Lösung von dem häufig als Augenwasser benötigten Zinksulfat nicht ermöglichen wird, so war man in den Apotheken von jeher darauf bedacht, das Wasser durch Destillation

wenigstens von den meisten darin enthaltenen fremden Substanzen zu befreien. Die Herstellung von Aqua destillata ist bekannt; ein absolut reines destilliertes Wasser ist nach den gewöhnlichen Verfahren nicht erhältlich, es kann nur erhalten werden unter Anwendung von Platin- oder Silberretorten und Vorlagen aus gleichem Metalle, jedoch ist absolut reines destilliertes Wasser für die meisten Zwecke vollkommen entbehrlich. Nach den Vorschriften der Pharmakopöen muß destilliertes Wasser frei sein von Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpeter- und salpetriger Säure, Chloriden, Schwermetallen, Ammoniak und organischen Substanzen; selbstverständlich darf es auch keinen merklichen Verdampfungsrückstand hinterlassen.

Das destillierte Wasser findet natürlich nur als Lösungsmittel für andere Körper, die im Organismus zur Wirkung gelangen sollen, Anwendung. Aber auch das in der Natur vorkommende Wasser ist therapeutisch ein brauchbares Mittel geworden; die Hydrotherapie, die das Wasser in allen seinen Formen als Flüssigkeit wie als Eis und Dampf verwendet, hat namentlich, seit ihr durch die Arbeiten von Wilhelm Winternitz wissenschaftliche Grundlagen gegeben worden sind, einen raschen Aufschwung genommen. Die Wirkung des Wassers läßt sich vor allem auf zwei Faktoren zurückführen, auf einen thermischen und einen mechanischen Reiz; der erstere ist abhängig von der Temperatur des Wassers, der zweite von der Höhe der Wassersäule, von der der Körper im Bade umgeben ist oder von der Höhe, von der der Strahl bei der Dusche herabstürzt oder aber auch von der Intensität, mit der gewisse Prozeduren, wie Abreibungen u. dergl., vorgenommen werden. Die derart kombinierten und wie ja leicht erkenntlich in ihrer Dosierung aller Variationen fähigen Reize äußern ihre Wirkung vornehmlich auf die Innervation, die Zirkulation und Blutzusammensetzung, ferner haben sie natürlicherweise Einfluß auf die Wärmeproduktion und den Stoffwechsel. Noch etwa vor 40 Jahren war Hydrotherapie oder wie sie damals mit mehr Recht als heute genannt wurde, die Kaltwasserkur rohe Empirie, Winternitz und seine Schule haben die physiologischen Grundlagen, die heute die Anwendung des Wassers in pathologischen Fällen zu einer rationellen machen, geschaffen.

Die mächtige erfrischende Wirkung, also vor allem ein Einfluß auf das Nervensystem, eines kalten Bades auf den ermüdeten Körper war längst bekannt, bevor auch nur eine Spur von wissenschaftlicher Hydrotherapie bestand; man erinnere sich nur hier, wie häufig die homerischen Helden von diesem Mittel Gebrauch machten, wie denn überhaupt das klassische Altertum dem Badewesen volle Beachtung

geschenkt hat. Ebenso zeigt ja der so oft gemachte Versuch, einen Ohnmächtigen durch Anspritzen mit Wasser zu beleben, ganz deutlich die nervenreizende Wirkung. Wie Helmholtz'[1]) Untersuchungen gezeigt, haben thermische Reize Einfluß auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit sensibler Reize in Nerven, fand er doch dieselbe in abgekühlten Nerven um das Zehnfache vermindert. In Bezug auf das Nervensystem zeigen intensive Kälte und Wärme ein analoges Verhalten, doch sei daran erinnert, daß, wie Donath[2]) nachwies, exzessive niedrige oder hohe Temperaturen nicht mehr als Wärme oder Kälte, sondern als Schmerz empfunden werden. Auch dem mechanischen Reiz kommt eine Beeinflussung der Innervation zu, so hat Cederbaum[3]) bewiesen, daß Druck die Intensität der motorischen Reizbarkeit verändere.

Eine Erklärung für diese Wirkung haben Heymann und Krebs[4]) dahin gegeben, daß die Depression durch Quellung der peripheren Nervenendigungen zu stande komme, eine Wasserentziehung die Reizbarkeit erhöhe, eine Aufnahme sie jedoch herabsetze. Winternitz[5]) bemerkt hiezu: „In ähnlicher Weise ließe es sich vielleicht erklären, daß sehr trockene Luft Aufregung, Steigerung der Innervation, feuchte Luft eine Herabstimmung, Beruhigung, Erschlaffung, Ermüdung bewirken könne, eine Tatsache, die bei sehr verschiedenen Individuen konstatierbar ist und der zum Teil wohl der erregende oder deprimierende Einfluß verschiedener Klimate, verschiedener atmosphärischer Veränderungen zuzuschreiben sein dürfte. Ein Bad ist im stande, die Nervenendigungen auch ohne direkte Wasserresorption von der Haut aus in den Zustand der Quellung zu versetzen." Die Wirkung auf das Zentralnervensystem ist ja beispielsweise durch Verwendung eines kalten Umschlages auf den Kopf bekannt; aus wiederholten Untersuchungen wissen wir jedoch, daß hier die Kältewirkung durch Vorgänge im Gehirne kompensiert wird, da es ja sonst sehr leicht zu Funktionsstörungen käme, daß also die Gefässe der Hirnhäute und Rindensubstanz kontrahiert würden, ohne daß eine bedeutende Temperaturherabsetzung erfolgte.

Auf das Blut haben hydriatische Prozeduren Einfluß, sowohl auf

[1]) Monatsber. der kgl. Akad. der Wissenschaften, Berlin 1869.

[2]) Arch. f. Psychiatrie 1883, Ueber die Grenzen des Temperatursinnes im gesunden und kranken Zustand.

[3]) Du Bois-Reymond, Arch. 1883, Nervendehnung und Druck.

[4]) Virchows Arch. **50**, 1.

[5]) Die Hydrotherapie auf physiolog. und klin. Grundlage.

seine Zirkulation wie auf seine Zusammensetzung; es kann der Blutdruck und die Herztätigkeit gesteigert und verringert werden, auffallend sind aber die Veränderungen in der Blutzusammensetzung. Es zeigte sich nämlich[1]), daß unter der Einwirkung gewisser Prozeduren Blutproben, die untersucht wurden, eine bedeutende Vermehrung sowohl der Erythro- wie auch der Leukocyten und auch eine Erhöhung des Hämoglobingehaltes ergaben. Diese jedenfalls bedeutungsvolle Erscheinung erklärt Winternitz als hervorgebracht durch die Aenderung der Herzarbeit, des Druckes und des Tonus, also als Ergebnis der Aenderung in der Blutverteilung, eine Ansicht, die durch eine Anzahl Arbeiten gestützt wird, doch finden sich auch andere Erklärungen wie je eine solche von Thayer und Grawitz[2]).

Bezüglich des Einflusses der Hydrotherapie auf die Körpertemperatur kann man im allgemeinen nur so viel sagen, daß sowohl Wärmebildung wie Wärmeabgabe im weitestgehenden Maße beeinflußbar sind. Bei den Prozeduren, welche mit Abkühlung oder Erwärmung des Körpers einhergehen, treten die Gesetze der physikalischen und chemischen Wärmeregulation in Geltung. Eine Verschiebung der Regulationserscheinungen ist durch Modifikation in thermischen und mechanischen Reizen möglich. Die Respiration kann durch den ganzen Körper betreffende Prozeduren wie auch durch solche, die nur bestimmte Körperpartien berühren, verändert werden, der Einfluß auf den Gaswechsel ist zwar theoretisch genau studiert, jedoch die Verwertung der Resultate hier erschwert. Bezüglich der Diurese sind die Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Genaue Beachtung verdient die Rückwirkung der Hydrotherapie auf den Stoffwechsel; die bedeutendsten Resultate haben hier die Arbeiten Alois Straßers geliefert, der zeigte, daß man auf diesem Wege den Stoffwechsel bis in die kleinsten Details verändern kann. Seine Resultate faßt er folgendermaßen zusammen: „Unter Einfluß der hydriatischen Therapie wird der Stoffwechsel qualitativ und quantitativ im Sinne einer vorwiegend normalen Tätigkeit des lebenden Organismus gesteigert. Die Steigerung erstreckt sich bei geeigneter Ernährung niemals über die Grenzen der Norm (ins pathologische), d. h. sie gefährdet den Eiweißbestand des Körpers selbst nicht."

---

[1]) Winternitz, Zentralbl. f. klin. Med. 1893, Nr. 9; Blätter f. klin. Hydrotherapie 1893, Nr. 11; Straßer, Die Wirkung der Hydrotherapie auf Kreislauf und Blut, 1899.

[2]) Diese finden sich kritisch zusammengestellt in der zitierten Arbeit Straßers, S. 25.

Beim internen Gebrauch kommt das Wasser vom Magen oder vom Darmkanal aus mit dem Verdauungstrakt in Berührung, gleicht seine Temperatur vollständig mit der des Körpers aus, übt auf die Resorption der Nahrungsmittel großen Einfluß und besitzt als Imbibitionsstoff für alle Gewebe große Wichtigkeit; nach dem Trinken zeigt das Blut wohl eine entsprechende Verdünnung, allein schon nach einer halben Stunde kann das Blut wasserärmer sein als es nach einem Tag während der Entbehrung flüssiger Nahrung ist, die Harnmenge ist absolut und relativ vermehrt, ebenso nehmen auch die festen Bestandteile des Urins zu. Die sich jetzt aufdrängende Frage, ob durch vergrößerte Wasserzufuhr auch der Eiweißzerfall erhöht wurde, hat O. R. Neumann verneinend beantwortet, indem er zeigte. daß die geringe Vermehrung nur auf die erhöhte Auslaugung der Gewebe zurückzuführen sei. Auf die Darmperistaltik wirkt Wasser anregend, ebenso auf die Zirkulation in den Magen- und Darmgefässen. Auf dem Pariser Kongresse der „Société savantes“ hat Cinossier (Lyon) eine erste Untersuchungsreihe mitgeteilt, die er an einem Magenfistelhunde angestellt hat. Die Untersuchung wurde in dem physiologischen Laboratorium der Fakultät von Barbier und Morat ausgeführt. Es handelte sich um die Erforschung des Einflusses von Flüssigkeiten in verschiedener Quantität und Temperatur auf die Verdauung.

Die Resultate sind folgende:

1. Je größer die mit der Nahrung eingeführte Flüssigkeitsmenge ist, desto weniger reich ist der Magensaft an Salzsäure. Dies gilt namentlich vom Beginne der Verdauung, weniger im späteren Verlauf derselben.

2. Was die Temperatur der Getränke betrifft, so wurde konstatiert, daß kaltes Wasser (12 °), eine viel mächtigere Anregung der Magensaftsekretion bewirkt als laues (34 °), oder heißes (55 bis 60 °) [1]).

In der Natur kommen häufig auch Quellwässer vor, die sich entweder durch ihren hohen Gehalt an gelösten Stoffen, der sie befähigt, auf die Geschmacksempfindung reizend zu wirken oder auch bestimmte Heilwirkungen zu erzielen, ferner auch solche die sich durch ihre hohe Temperatur oder auch durch beides auszeichnen. Solche Wässer bezeichnet man allgemein als Mineralwässer; diese finden teilweise als Heilmittel, teilweise als Luxusgetränke Anwendung und bilden einen ziem-

[1]) Zusammengestellt nach Dr. B. Buxbaum, Lehrbuch der Hydrotherapie, 1900.

lich lohnenden Handelsartikel. Die verschiedenen Substanzen, die sie gelöst enthalten, die verschiedenen Temperaturen, mit denen sie zu Tage treten, wurden als Grundlagen für eine Klassifizierung benutzt; so heißen die heißen Wässer Thermalwässer, von denen die von Karlsbad in Böhmen, welche mit 72 bis 75 ° emporsprudeln, einen über die ganze Erde verbreiteten Ruf besitzen und ebenso wie das daraus dargestellte Salz überallhin exportiert werden. Als Säuerlinge bezeichnet man kohlensäurehaltige Wässer, die sich durch ihren säuerlichen und prickelnden Geschmack auszeichnen. Enthalten sie neben freiem CO_2 noch größere Mengen $NaHCO_3$ wie die Quellen von Ems, Fachingen, Vichy, Gießhübl etc., so heißen sie alkalische, dagegen salinische, wenn sie größere Mengen von Na_2SO_4 enthalten (Marienbad); $FeCO_3$ macht sie zu Stahl- oder Eisensäuerlingen (Pyrmont, Franzensbad). Magnesiumsalze ($MgSO_4$, $MgCl_2$) geben dem sogenannten Bitterwasser seinen Geschmack; unter ihnen genießen die sogenannten Ofener Bitterwässer, namentlich Hunyádi János, Weltruf. H_2S oder Alkalisulfide enthaltende Wässer heißen Schwefelwässer (Aachen, Baden bei Wien). Soolwässer oder auch Salzsoolen heißen durch hohen Gehalt an Kochsalz, häufig neben noch anderen Chloriden auch durch Jod- oder Bromverbindungen ausgezeichnete Wässer. Jodide und Bromide enthaltende Quellen werden als Jodwässer häufig zu Badezwecken oder zu Umschlägen, aber auch innerlich, verwendet, so namentlich das Haller Jodwasser. Zu Badezwecken gelangen auch Salze in den Handel, so seien erwähnt das Darkauer, das Sablaczer (Kronen), das Haller Jodsalz, dann Franzensbader Moorsalz etc.

Mannigfache Umstände wie die geringe Haltbarkeit der in Flaschen, namentlich wie dies früher geschah, ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln gefüllten Wässer, ferner die Transportspesen und das Verlangen unabhängig vom Erzeugungsorte zu sein, auch vielfach das Bestreben, Stoffe in dieser Form als Arzneimittel darbieten zu können, die die Natur nicht überall produziert, oder auch bei dem großen Konsum gewisser Quellwässer namentlich als Luxusgetränke, diese in größeren Mengen oder zu billigeren Preisen herzustellen, haben die Erzeugung künstlicher Mineralwässer veranlaßt. Apotheker Struve war es, der die Herstellung künstlicher Mineralwässer zuerst durchführte; er erkannte auch, daß vor allem der bei der Füllung eingeschlossene Luftsauerstoff der Schädling der natürlichen Mineralwässer wäre und füllte deshalb die künstlichen unter Druck mit Kohlensäure. Während also für die Herstellung die Zersetzlichkeit sprach, die heute durch die peinliche Sorgfalt bei der Füllung von Mineralwässern vermieden ist, wurde von

der gegnerischen Seite immer wieder auf die Ungenauigkeiten der analytischen Methoden hingewiesen, die nicht gestatte, den Naturprodukten gleichwertige Kunstprodukte an die Seite zu stellen; von medizinischer Seite wurde auf die weit günstigere Wirkung einer derartigen Kur am Ursprungsort als im Hause hingewiesen, dabei aber wohl häufig der Einfluß, den hiebei materielle Verhältnisse ausüben, nicht genug hoch angeschlagen. Der auf die analytischen Methoden gestützte Einwand hat in der jüngsten Zeit durch den Nachweis von Radiumemanation in manchen Heilquellen — diese Nachweise häufen sich aber etwas stark — eine Stütze erfahren, ob aber auch in den Flaschenfüllungen die radioaktiven Substanzen zur Wirkung gelangen, darüber hat sich meines Wissens noch niemand geäußert. Jedenfalls hat sich, in jüngerer Zeit auch durch die Abstinenzbewegung gefördert, der Konsum an Luxuswässern gehoben, auch könnte man, wie Glücksmann[1]) ausführte, auf dem flachen Lande bei Mangel an gutem Trinkwasser häufig durch geeignete künstliche Zusätze einen Ersatz für ein solches leicht den weiten Bevölkerungskreisen schaffen. Eingebürgert hat sich unter allen derartigen Erzeugnissen namentlich das künstliche Karlsbadersalz, das sich sogar im deutschen Arzneibuch einen Platz erobert hat. Nach dessen Vorschrift mischt man 22 Teile entwässerten Na_2SO_4, 1,0 K_2SO_4, 9,0 NaCl, 18,0 $NaHCO_3$. Ein besser schmeckendes Präparat soll folgendes Rezept liefern[2]): 1,6 K_2SO_4, 10,0 NaCl, 27,5 $NaHCO_3$, 15,0 entwässertes Na_2SO_4, 5,0 gefälltes $CaSO_4$, 2,0 entwässertes $MgSO_4$.

Salze.

Die Mineralwässer führen direkt zur Besprechung der Salze. Es läßt sich hier heute schon eine bestimmte Gesetzmäßigkeit der Wirkung klar erkennen. Schon 1839 hat Blake gezeigt[3]), daß bei Lösungen verschiedener Salze die Wirkung fast nur von elektropositiven Bestandteilen abhängig sei, später daß die Wirkung innerhalb gewisser isomorpher Gruppen sich mit dem Atomgewichte verändere. Er nahm an, daß die Wirkung auf intramolekularen Schwingungen beruhe, was

[1]) Pharmazeutische Praxis, I. Jahrg. S. 11 u. 74. Vergl. auch Jaworsky, Ueber rationelle Zusammensetzung und therapeutische Verwendung der Mineralheilwässer und der Heilbäder für Sommerkuren. Wiener klinisch-therapeutische Wochenschr. 1902 Nr. 16 u. 17.

[2]) Nach Eugen Dietrich, Neues pharmazeutisches Manuale.

[3]) Ber. d. d. chem. Gesell. **14**, 394.

auch mit der Mitscherlichschen Beobachtung, daß den Elementen isomorpher Gruppen ähnliche Spektren zukämen, übereinstimmt. Auffallend ist hier das Verhalten von Kalium und Natrium, denn während das erstere sich als starkes Herzgift darstellt, ist das letztere vollkommen ungiftig, wie Bunge[1]) meint, infolge der Gewöhnung unserer Vorfahren aus der Tierwelt an dasselbe, während die Botkinschen[2]) Untersuchungen über die Wirkungen der Alkalimetalle einen Zusammenhang zwischen der physiologischen Wirkung und dem Mendelejeffschen System der Elemente suchen, und da dort sich Natrium in einer anderen Untergruppe als Kalium befindet, diese Stellung auch physiologisch für berechtigt halten. Diese Untersuchungen waren der erste Versuch, eine Brücke zu schlagen zwischen physikalischer Chemie und Pharmakologie, und diese Versuche, wie ja überhaupt die Anwendung der modernen chemischen Theorien in der Medizin sind erfolgreich weitergeführt worden. Pauli hat in jüngster Zeit folgendes festgestellt[3]): Die Wirkung der Ionen ist einander entgegengesetzt, die Kationen begünstigen, die Anionen hemmen die Eiweißfällung. Die Kationen ordnen sich nach abnehmendem Fällungsvermögen als Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, die Anionen nach zunehmenden Hemmungsvermögen ergeben die Reihenfolge Sulfat, Citrat, Tartrat, Acetat, Chlorid, Nitrat, Bromid, Jodid, Rhodanid. Bei den Salzen der Erdalkalien wirken die Ionen ebenfalls einander entgegengesetzt, allein hier wird Niederschlagbildung durch Anionen gefördert, durch Kationen gehemmt. Die Anionen ordnen sich dann nach ihrer Fällungsbegünstigung steigend in der Reihe Acetat, Chlorid, Nitrat, Bromid, Jodid, Rhodanid, die Kationen abnehmend nach ihrem Lösungsvermögen in der Folge: Magnesium, Ammonium, Kalium, Natrium. Es steht der Annahme nichts entgegen, daß auch im lebenden Organismus die eiweißartigen Plasmabestandteile den Angriffspunkt für die Ionenwirkung darstellen, und diese Auffassung läßt sich durch mannigfache Erfahrung bestätigen. So steigern alle Kationen die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln, regen die Darmtätigkeit an, erhöhen den Blutdruck, während die Anionen sedativ und Blutdruck erniedrigend wirken. So sind eiweißfällende Salze wie schwefelsaure, zitronensaure, wein-

[1]) Lehrb. d. physiologischen u. pathologischen Chemie.

[2]) Zentralbl. d. med. Wissenschaften 1885, Nr. 48.

[3]) Ueber den Zusammenhang physiko-chemischer Eigenschaften und arzneilicher Wirkung, Wiener klin. Wochenschr. 1904, Nr. 20, ferner Sitzungsberichte der Wiener Akademie d. Wissenschaften, 1904, mathem. naturw. Klasse Bd. CXIII, Abt. III, ferner Hofmeisters Beiträge **2**, 1; **3**, 225; **5**, 27; **6**, 233.

saure Abführmittel, während Nitrate, Bromide, Jodide, Rhodanide Beruhigungsmittel sind.

Chlorkalium und alle löslichen Kaliumverbindungen wirken nach ihrer Resorption auf das Zentralnervensystem und die Muskeln. Diese Wirkung läßt sich aber nur durch Injektion erweisen, da bei Verabreichung per os diese wohl sehr schnell aufgenommen, aber auch ebenso rasch ausgeschieden werden und sich so nicht im Blut anhäufen. Der durch große Gaben herbeigeführte Magendarmkatarrh (Gastroenteritis) ist nur der allgemeinen Salzwirkung, die eine lokal reizende ist, zuzuschreiben. Das offizinelle Chlornatrium findet seine Hauptverwendung wohl zur Bereitung der physiologischen Kochsalzlösungen, daher sollte auf die vorgeschriebene Reinheit, namentlich Freiheit von Magnesiumverbindungen, besonders geachtet werden, ferner auch bei der Bereitung von Sublimatpastillen und Sublimatlösungen zu Injektionszwecken.

Nach der Aufnahme von Jodiden, offizinell sind Natrium, Kalium, Ammonium jodatum, scheint in einzelnen Teilen des Organismus freies Jod aufzutreten. Diesem Umstande werden Katarrhe der Nasen und Rachenschleimhaut (Jodschnupfen) oder Hautausschläge zugeschrieben, die öfters durch den Gebrauch von Jodpräparaten herbeigeführt werden. Von Jodiden findet namentlich das Jodkalium starke Anwendung als Arzneimittel, es wird bei Entzündungen, Drüsenschwellungen, besonders aber bei luetischen Erkrankungen verordnet, es wird rasch resorbiert und dringt in alle Gewebe leicht ein. Den unangenehmen Folgen des Jodismus will ein Präparat, Jodipin, abhelfen, welches sich auch bereits in der Praxis eingebürgert hat. Es stellt die Jodadditionsprodukte des Sesamöles dar, bildet eine gelbliche, rein ölig schmeckende Flüssigkeit, die in ihrem physikalischen Verhalten fetten Oelen entspricht und kommt mit einem Jodgehalt von 10 oder 20% in den Handel. Der Tierversuch ergab [1]), daß dieses Jodfett im Organismus überall zur Anlagerung gelangt, was zu seiner therapeutischen Verwendung führte. Bei der Oxydation des Fettes im Organismus wird alsdann das Jod abgespalten und in Jodkalium übergeführt und können so innerhalb von 5 Tagen 5,2 g Jod vom Menschen aufgenommen werden [2]); besonders die subkutane Anwendung hat sich bewährt. Ebenso wie das Jodipin die Jodadditionsprodukte des

[1]) H. Winternitz, Deutsche med. Wochenschr. 1897, Nr. 23; derselbe, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1898, **24**, 425.

[2]) Bendix, Deutsche med. Wochenschr. 1898, Nr. 14, S. 223.

Sesamöles darstellt, stellt das Bromipin die Bromadditionsprodukte vor [1]).

Bromide (Natrium bromatum, Kalium bromatum, Ammonium bromatum) werden bei Krankheiten des Nervensystems verwendet, um die gesteigerte Erregbarkeit der sensiblen und motorischen Nervenfasern herabzustimmen. Durch diese Wirkung wird Schlaflosigkeit beseitigt und bei Epileptikern das Auftreten der Anfälle verhindert. Durch größere Gaben von Bromsalzen können schwere akute Vergiftungserscheinungen auftreten, ähnliche, jedoch in mehr chronischer Weise, öfters nach monatelangem Gebrauche derselben; sie machen sich durch Abnahme des Gedächtnisses, Schwäche der Augen und des Gehöres, Verminderung der Hautsensibilität, schwankenden Gang und Delirien bemerkbar. Bromide können ähnlich wie Jodide Hautausschläge sowie katarrhalische Zustände verschiedener Schleimhäute hervorrufen.

Von den chlorsauren Salzen verwendet man das chlorsaure Kalium $KClO_3$ als lokales Mittel bei Mund- und Racheninfektionen. Es wirkt durch Sauerstoffabgabe desinfizierend. Bei innerlichem Gebrauch ist große Vorsicht anzuwenden.

Die bisher besprochenen Salze erwiesen sich durchwegs als leicht resorbierbar; es sollen nun jene Salze der Alkalien und Erdalkalien angeführt werden, die im Wasser leicht löslich sind, aber im Darmkanal schwer resorbierbar sind und daher als Abführmittel wirken. Diese Salze halten ihr Lösungswasser gebunden, verhindern seine Aufsaugung, der Dünndarminhalt gelangt flüssig in den Dickdarm und bleibt auch noch dort in demselben Zustande; die geringe lokale Reizung wirkt immerhin anregend auf die Peristaltik, so daß die Entleerung der Fäzes beschleunigt wird. In diese Gruppe gehören das kristallisierte Natriumsulfat oder Glaubersalz, das Magnesiumsulfat oder Bittersalz, ferner das Kaliumtartrat oder der Weinstein, das Kaliumnatriumtartrat oder das Seignettesalz. Aus der Wirkung der abführenden Salze ergeben sich gewisse Regeln für ihre Anwendung. Die Bitterwässer, also verdünnte Lösungen werden sehr zweckmäßig sein, pulverförmige Anwendung ist dagegen nicht zu empfehlen. Da die Gegenwart größerer Salzmengen im Magen Funktionsstörungen hervorrufen kann, so empfiehlt es sich, für den baldigen Uebertritt des Mageninhaltes in den

[1]) Die Literatur hierüber ist zu umfassend, um sie hier einzeln anzuführen, sie findet sich in Mercks Berichten vom Jahr 1899 S. 106, 1900 S. 125, 1901 S. 119, 1902 S. 99, 1903 S. 113, 1904 S. 110.

Darm etwa durch einen Spaziergang zu sorgen. Vorteilhaft ist es, die abführenden Salze mit Mitteln zu vereinigen, die auf die peristaltischen Bewegungen wirken, wie z. B. mit der Senna. Der Wiener Trank besteht nach der österreichischen Pharmakopöe VII aus einer Lösung von Manna in einem Aufguß von Sennesblättern, während das deutsche Arzneibuch noch Seignettesalz hinzufügt.

Alkalien.

Alkalien wirken lokal hauptsächlich durch Lockerung, Erweichung und Auflösung der gewebebildenden Albumin- und Albuminoidstoffe. Kaliumhydroxyd wird als starkes Aetzmittel für chirurgische Zwecke gebraucht; es wirkt wasserentziehend und durch Auflösung und Spaltung der Gewebesubstanz heftig zerstörend. Der gebildete Aetzschorf ist zerfließlich, er schützt die Gewebe nicht vor weiterem Eindringen des Kali, daher ist die Aetzung tief. Ein Zusatz von Aetzkalk zum Kali schützt die Umgebung der geätzten Stelle vor einem Uebergreifen des Mittels. Bei Hautkrankheiten werden größere Partien der Hautoberfläche öfters mit Kaliumhydroxydlösungen mäßig geätzt.

Der Aetzkalk wird als billiges und kräftiges Desinfektionsmittel verwendet. Seine Verwendung ist besonders angezeigt zur Zerstörung organischer namentlich tierischer Produkte, wenn deren Transport sich schwer bewerkstelligen läßt. Häufig findet er auch in Verbindung mit Rohphenolen oder Kresolen als Desinfektionsmittel Anwendung.

Die Seifen und Karbonate der Alkalien, besonders die ersteren dienen zur Reinigung der Haut. An Seifen sind in die Pharmakopöe aufgenommen Sapo calinus, Sapo medicinalis und Sapo venetus. Sapo calinus, eine reine Sorte der im Handel befindlichen Schmierseife, dient zur Bereitung des Kaliseifengeistes und findet auch zu Salben Verwendung. Sapo medicinalis wird nach der Pharmakopöe hergestellt durch Verseifen von reinem Schweinefett mit Natronlauge und ist ein Bestandteil der Abführpillen. Sapo venetus aus Olivenöl bereitet, dient zur Herstellung von Seifenpflaster, von Linimentum saponato-camphoratum, der im Volksmund unter dem Namen Opodeldok bekannten Einreibung, und ferner von Seifenspiritus. An Karbonaten werden gebraucht Natriumkarbonat und Bikarbonat, Kaliumkarbonat, Calciumkarbonat in verschiedenen Reinheitsgraden, namentlich aber als Schlemmkreide oder im Gemenge mit Veilchenpulver (Iris florentina) und Pfefferminzöl und geringen Mengen Magnesiumkarbonat; letzteres

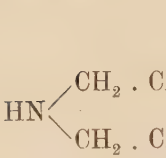
um das Oel festzuhalten, als Zahnpulver verwendet; dann das Magnesiumoxyd und Karbonat.

Die Wirkungen von Alkalien im Magen- und Darmkanal zeigt sich in der Neutralisation der Säuren, in der Lösung von Schleim und wahrscheinlich auch in der Lockerung der Epithelien. Zur Neutralisation einer abnormen Säurebildung, die durch Gärungs- und Zersetzungsvorgänge besonders bei Kindern oft auftritt, empfiehlt es sich, gebrannte Magnesia anzuwenden. Durch Zusatz von Rhabarber zur Magnesia kann die abführende Wirkung der letzteren noch gehoben werden und wird dann der neutralisierte zersetzte Darminhalt rasch abgeführt.

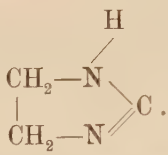
Durch Verabreichung von dreibasisch phosphorsaurem Calcium wird im ganzen Verdauungskanal durch längere Zeit eine mäßige Alkaliwirkung unterhalten. Natriumkarbonat wirkt im Magen neutralisierend, seine Hauptwirkung bei chronischen Magenkatarrhen ist in der Auflösung des auf der Schleimhaut in starken Schichten abgelagerten Schleimes zu suchen. Bei Vergiftung mit Mineralsäuren sind die Magnesia oder die Natronseifen den Karbonaten, die wegen der eintretenden Gasentwicklung unzweckmäßig sind, vorzuziehen. Bei Vergiftung mit arseniger oder Arsensäure ist frisch gefällte Magnesia anzuwenden, die mit diesen Säuren in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Verbindungen gibt. Bei Oxalsäure wird als Gegenmittel Zuckerkalk empfohlen.

Bei der Behandlung der Gicht hält man die Alkalien für wertvoll; durch die verstärkte Alkaleszenz des Blutes soll die Verbrennung der Harnsäure zu Harnstoff rascher herbeigeführt werden. Durch Alkalien sollen nicht nur die Ablagerungen von Harnsäure in den Gelenken und in der Blase verhindert, sondern sollen selbst — besonders durch Lithiumkarbonat — die gebildeten Harnsäuresteine in der Blase gelöst werden. Die resorbierten Alkalien gehen wohl leicht in den Harn über, erteilen aber demselben beim Menschen kaum alkalische Reaktion. Die Alkalikarbonate werden als Bikarbonate im Harn ausgeschieden und es entstehen saure Harnsäuresalze, die nur schwer löslich sind. Das harnsaure Lithium und seine Lösungen werden bereits durch Kohlensäure in freie Harnsäure und Lithiumkarbonat zerlegt, somit erreicht man durch Lithiumkarbonatanwendung den Zweck nicht. Alkalische Mineralwässer erweisen sich jedoch manchmal als wohltuend, da in der Blase gewöhnlich mehrere kleine Steine durch Schleim und andere Substanzen verkittet sind, die durch den Alkalieneinfluß zerbröckelt werden und dann stückweise mit dem Harn abgehen.

Als ebenso unwirksam wie Lithionkarbonat haben sich das chinasaure Lithium $C_6H(H_6)(OH_4)COOLi$, Urosin genannt, ferner das Piperazin



das Lysidin



das Urotropin und eine ganze Anzahl anderer Präparate erwiesen. Das Urotropin (Hexamethylentetramin) löst wohl Harnsäure ausgezeichnet, aber ein geringer Kochsalzzusatz verhindert die Lösung fast vollständig. Bei krankhaften Zuständen der Harnorgane kann die vorübergehende Alkalität des Harnes angezeigt werden. Dann läßt sich ein heilsamer direkter Einfluß auf die Schleimhaut und die Epithelien der Harnwege erzielen. Selbst das Abstumpfen eines Harnes mit stark saurer Reaktion kann therapeutischen Wert haben.

Durch die Vermehrung der Wasserausscheidung wirken die Alkalien diuretisch. Mit Vorliebe wird als Diuretikum Kaliumacetat verwendet. Die Essigsäure wird im Organismus verbrannt, das Kalium wird an Kohlensäure gebunden und wirkt dann als Alkali. Da im Obst an Alkalien gebundene organische Säuren vorkommen, rührt das Auftreten von Karbonaten im Harne nach Genuß von Früchten von diesen Salzen her. Bei der Anwendung der warmen soda- oder kochsalzhaltigen Mineralwässer gegen chronische Bronchialkatarrhe spielt wahrscheinlich die Temperatur die bedeutendste Rolle.

Bei Ernährungskrankheiten wie der Rhachitis der Kinder, hat man der mangelhaften Aufnahme oder vermehrten Ausgabe von Kalk eine große Rolle zugeschrieben, als Heilmittel wurde Calciumphosphat verordnet, das aber seinen Zweck nicht erfüllt.

Die Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, die Sulfide und Sulfhydrate wirken lokal ähnlich wie die Alkalien. Im Orient werden einige dieser Verbindungen als Enthaarungsmittel gebraucht. Von Schwefelalkaliverbindungen sind in die österreichische Pharmakopöe das Kalium sulfuratum, ein reines Präparat, das Kalium sulfuratum pro balneo, die gewöhnliche für Badezwecke verwendete Schwefelleber, ferner das Calcium oxysulfuratum, das durch die Einwirkung von Schwefelblumen auf gelöschten Kalk entsteht und dessen Lösung als Vlemingksche bezeichnet wird, aufgenommen worden. Bei Hautkrankheiten werden diese Schwefelalkalien ähnlich wie verdünnte Kalilauge verschrieben. Schwefelwässer werden zu Bädern und auch bei Trinkkuren gebraucht. Da in diesen Fällen nur sehr wenig Schwefel-

wasserstoff in dem Wasser enthalten ist, so kann man schwerlich den Erfolg auf diesen zurückführen, seine Ursachen sind wohl die Temperatur, Diät und sonstige Lebensweise. Der Schwefel wird als Abführmittel verwendet, aber auch äußerlich zu Salben und Schüttelmixturen. Pharmazeutisch gebraucht sind drei Präparate verschiedener Reinheit, der gewöhnliche Sulfur sublimatum — die Schwefelblumen, Sulfur praecipitatum oder die Schwefelmilch und Sulfur depuratum — der gereinigte Schwefel, der intern als Bestandteil des Pulvis liquiritiae composit., einem aus Zucker, dem Pulver der Sennesblätter, Süßholzwurzel, Fenchel und Schwefel gemischten Abführmittel, verwendet wird. Im alkalischen Darminhalte entsteht aus dem Schwefel Natriumsulfhydrat und durch diese Verbindung wird die Peristaltik erhöht, die Stuhlentleerung beschleunigt.

Säuren.

Die wichtigsten in der Heilkunde verwendeten Säuren sind die Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Borsäure. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt durch heftige Wasserentziehung in hohem Grade ätzend. Die meisten Mineralsäuren in mäßiger Verdünnung neutralisieren in erster Linie die vorhandenen Alkalien und greifen dann das Protoplasmaeiweiß an. Durch verdünnte Säuren wird die Bindegewebesubstanz gelockert und zum Quellen gebracht, was man ja auch in der Küche bei der Anwendung des Essigs als Beize bezweckt; vor allem wird die Borsäure in wäßriger Lösung als Desinfektionsmittel für Mund und Rachen, aber auch für andere Körperhöhlen benützt. Der Magen steht fast stets unter dem Einfluß der Säurewirkung; selbst eine nur mäßige Verstärkung wie z. B. durch den Genuß von saurem Wein kann bereits leichten Magenkatarrh herbeiführen. Eine ganz besonders schädliche Säurebildung ist die durch Gärungsvorgänge herbeigeführte, bei kleinen Kindern sind die Durchfälle in der Regel dieser Säurebildung zuzuschreiben. Dann muß man bedacht sein, die Säuren zu neutralisieren und die in Zersetzung befindlichen Massen aus dem Körper zu entfernen.

Die Kohlensäure dient nicht nur in vielen Mineralwässern als Genußmittel, sondern sie wirkt auch bei katarrhalischen Zuständen und leichten Magenerkrankungen, Kohlensäure fördert die Resorption im Verdauungskanale, kohlensäurehaltige Wässer sind stärkere Diuretika als gewöhnliches Wasser.

Halogene.

Chlor ist als ausgezeichnetes Desinfektionsmittel bekannt. Es zerstört leicht übelriechende Substanzen wie Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in faulenden Massen. Da Chlor aber nicht spezifisch giftig auf das Protoplasma der Organismen wirkt, muß man alles das, was man durch Chlor desinfiziert, bis zu einem gewissen Grade mitzerstören, sonst ist die Desinfektion häufig nutzlos, bloße Chlorausräucherungen sind demnach als fast wirkungslos anzusehen. Chlorwasser hat sich bis heute in der Pharmakopöe erhalten, da es einstens ein beliebtes Desinfektions- und Aetzmittel war, wird aber heute wohl kaum mehr verwendet. Der Chlorkalk, ebenfalls in die Pharmakopöe aufgenommen, hat sich besser behauptet und findet namentlich zur Beseitigung von Miasmen in größerem Maße Anwendung.

Das Jod findet arzneiliche Verwendung in alkoholischer Lösung als Jodtinktur, als Hautreizmittel und in der Zahnheilkunde, wird aber in durch Jodkalium bewirkten Auflösungen in Wasser oder Glyzerin, ferner als Salbe verwendet. Jodlösung auf die Haut gebracht ruft in erster Linie eine Reizung hervor, dann entsteht an der bestrichenen Stelle eine rasch verlaufende Entzündung, unter deren Einfluß pathologische Produkte öfters zur Resorption gelangen. Brom und Fluor finden in elementarer Form keine therapeutische Anwendung.

Oxydationsmittel.

Das übermangansaure Kalium ist ein erprobtes Desinfektionsmittel, leider wird es schon von kleinen Mengen organischer Substanzen völlig zersetzt, daher ist seine Wirkung häufig nur eine oberflächliche. Seine Verwendung zu Mundwasser, wo ja nur äußere Partien von Infektionsstoffen gesäubert werden sollen, ist ebenso angezeigt, wie die als Gurgelwasser, allein die durch die Reduktion zu Mangansuperoxyd bedingte Braunfärbung der Zähne oder Hautpartien steht ihm hinderlich entgegen. Als Gegenmittel bei Morphium- und Cyankaliumvergiftung wirkt es sofort in nicht zu starken Lösungen dargereicht oft rettend, auch werden in solchen Fällen Lösungen subkutan injiziert. Das Anhydrid der Chromsäure wird nur selten in der Chirurgie als Aetzmittel verwendet. Ein starkes Oxydationsmittel ist Ozon, das in Terpentinöl, das lange an der Luft gestanden, enthalten ist.

Auf dem Ozongehalt beruht die Verwendung des Terpentins als Gegenmittel bei Phosphorvergiftungen. Das Wasserstoffsuperoxyd, wie es 3 %ig die Großindustrie darstellt, ist nur ein schwaches Oxydationsmittel und hat deshalb und auch weil der Säuregehalt der Präparate schädlich war, wenig Verwendung gefunden. Ganz anders ist es mit dem in jüngster Zeit in den Handel gelangenden 30 %igen und auch säurefreien Präparate, das medizinisch unter dem Namen Perhydrol Eingang fand und sich vortrefflich bewährte. In der Ohrenheilkunde hat es bei der Desinfektion sehr gute Dienste geleistet, doch wird hier gerade ein vollkommen neutrales Präparat gebraucht[1]); mit verdünnten Kaliumpermanganatlösungen kombiniert, hat es sich nach H. Neumann[2]) auch dann bewährt, wenn andere antiseptische Methoden im Stich ließen. Als vollkommen wirksames und ungiftiges Desinfiziens wird es selbst bei Kindern als Mund- und Gurgelwasser, ebenso auch in verschiedenen Kombinationen als Zahnpasta verwendet. In der Chirurgie und Gynäkologie hat es unter anderen Frank[3]) mit Erfolg zu Verbandszwecken benützt, ferner scheint es in der Nahrungsmittelkonservierung eine große Rolle zu spielen berufen zu sein[4]) und findet auch in der chemisch-analytischen Praxis für Formaldehydbestimmung und zur Bluterkennung Verwendung, da Blut, ob frisch oder trocken, mit H_2O_2 Schaumbildung hervorruft[5]). Nicht unerwähnt darf bleiben, daß reines Sauerstoffgas heute in allen Apotheken vorrätig gehalten wird, um von Kranken direkt eingeatmet zu werden.

Metalloid- und Metallverbindungen.

Bei der Verabreichung von Metallverbindungen, in denen das Metall bereits mit Eiweiß oder anderen organischen Stoffen verbunden ist, werden lokale Wirkungen mehr oder weniger ausbleiben. Sobald ein Metallsalz mit Geweben des lebenden Organismus zusammentrifft, wird das Metalloxyd mit dem Eiweiß und Bindegewebssubstanzen sich vereinen, während die frei gewordene Säure in ihrem Sinne ätzend wirkt; für den Grad der Aetzung wird neben der beteiligten Säure

[1]) Bruder, 7. internationaler Kongreß für Otologie, Bordeaux 1904.

[2]) Neumann, Wiener med. Presse 1904, Nr. 46, S. 2181.

[3]) Frank, Allgemeine med. Zentralzeitung 1904, Nr. 47.

[4]) Rosam, Zentralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 1902, Nr. 23—24.

[5]) Vollständige Literatur Merck, Jahresberichte 1904, S. 151—55, und D.R.P. Nr. 152173.

auch die zwischen Metalloxyd und stickstoffhaltigen Gewebsbestandteilen eingetretene Verbindung, der Aetzschorf, maßgebend sein, denn dieser kann ein tieferes Eindringen des Aetzmittels einfach unmöglich machen. Die entstandene entzündliche Reizung geht unter diesen Umständen rasch vorüber und wirkt dann der noch haftende Aetzschorf adstringierend. Durch Adstringierung wird die Schwellung und Wucherung der Gewebselemente wie die übermäßige Schleimsekretion und Eiterung verhindert.

Die Aetzung und Adstringierung ist auch von der Natur des verwendeten Metalles abhängig. Quecksilberverbindungen wirken ätzend, Bleisalze fast nur adstringierend. Bei den Quecksilbersalzen besteht der Aetzschorf aus einer weichen breiigen Masse, die dem tieferen Eindringen des Metallsalzes kein Hindernis bietet. Beim basisch-essigsauren Blei kommt die Essigsäure fast gar nicht zur Wirkung, weil das Bleioxyd sich mit den eiweißartigen Substanzen eben zu einem dichten Schorf vereinigt. Bei der Aetzwirkung der löslichen Metallsalze ist die Säure gewöhnlich die Hauptsache; was den Wirkungsgrad anbelangt, so sind die Chloride in erster Reihe zu nennen, dann kommen die Nitrate und Sulfate, schließlich die Salze mit organischen Säuren. Sehr wichtig ist bei manchen Metallsalzen die kombinierte Wirkung von Aetzung und folgender Adstringierung, Erscheinungen, die bei der Anwendung von salpetersaurem Silber am deutlichsten eintreten.

Werden Metallverbindungen anfangs in nur kleinen Gaben, dann fortgesetzt in steigenden Quantitäten verabreicht, so bleiben akute katarrhalische Erkrankungen des Verdauungskanals aus, die Schleimhaut wird allmählich abgestumpft und gewöhnt sich an die ätzende Wirkung. Unter den zu besprechenden Verbindungen bringen nur die des Phosphors, Arsens, Quecksilbers und Bleies bei innerer Verabreichung allgemeine Wirkungen auf den Organismus hervor, bei den anderen werden, weil nur in sehr geringen Mengen in den Kreislauf aufgenommen, allgemeine Wirkungen fast gar nicht nachweisbar sein.

Phosphor.

Im Jahre 1669 entdeckte Brand, ein Hamburger Kaufmann, bei der Destillation von Harn den Phosphor, 1678 machte Kunkel zuerst Angaben über die Darstellung desselben. Durch hundert Jahre blieb der Harn trotz der geringen Ausbeute das einzige Ausgangsmaterial für seine Gewinnung, bis 1769 Gahn und vor allem 1771

Scheele zeigten, daß die Knochen Calciumphosphat enthalten und zur Herstellung des Phosphors geeignet sind. Um die Erkenntnis der chemischen Natur des Phosphors hat sich namentlich Lavoisier ein großes Verdienst erworben, der 1772 die Erscheinungen bei Verbrennung desselben studierte, 1774 die Produkte dieser Verbrennung charakterisierte [1]) und 1777 über die Bildung der Salze schrieb [2]).

Da der Phosphor im Lebensprozesse eine große Rolle spielt, so wurde er früher therapeutisch stark verwendet, er wurde fast bei allen unheilbaren chronischen Krankheiten verordnet, heute findet er nur selten mehr Anwendung und stets in Lösung in fetten Oelen; das Oleum phosphoratum der Pharmakopöe stellt eine solche in Mandelöl dar, gegen Rhachitis wird Phosphorlebertran noch angewandt. Häufig wurden auch Mineralphosphate allein, aber ziemlich resultatlos angewandt, da wie Zadik [3]) durch Stoffwechselversuche nachwies, die Mineralphosphate die organischen Phosphorverbindungen nicht ersetzen können, sie werden nicht assimiliert. Wenn man daher die Phosphorernährung des Organismus heben will, ist man auf die organischen Phosphorverbindungen angewiesen, die in unseren Nahrungsmitteln vorkommen, die Nukleine, die Lecithine und den Phosphorreservestoff der Pflanzen, den sie in den meisten Samen zur Entwicklung des Embryo ablagern, und den als Anhydrooxymethylensäure zu erkennen vor kurzem gelang [4]). Daß sich die Natur der echten Nukleine zur Ernährung mit Phosphor bediene, erscheint schon aus dem Fehlen derselben in der Milch und im Ei sehr unwahrscheinlich, die Lecithine, von denen ein sehr vorteilhafter Einfluß auf den Organismus bekannt ist, werden dadurch, daß Mengen, von denen man eine Wirkung erwarten könnte, in der Regel unerschwinglich teuer wären, therapeutisch außer Kurs gesetzt. Aus den Lecithinen erhielt man als Spaltungsprodukt die Glyzerophosphate, die man auch synthetisch darstellte, doch scheinen diese die Hoffnungen, die man an sie knüpfte, nicht zu erfüllen [5]); hingegen scheint die An-

---

[1]) Opuscules, S. 327—346.

[2]) Sur la combustion du phosphore de Kunkel et sur la nature de l'acide, qui résulte de cette combustion. Oeuvres, t. 2, p. 139.

[3]) H. Zadik, Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweißkörpern. Pflügers Arch. 77, 1899.

[4]) S. Posternak, Sur la matière phospho-organique de reserve des plantes à Chlorodylle. Compt. rend. de l'Academie des Sciences du 20. juillet du 3. et 24. août, 1903.

[5]) De Stella, Les glycérophosphates. Leur influence sur la nutrition intime

hydrooxymethylendiphosphorsäure, resp. ihr saures Calciummagnesium-Doppelsalz, das als Phytin in den Handel kommt (ein Präparat, das speziell für Säuglinge bestimmt ist und Phytin in Verbindung mit Milchzucker darstellt, führt den Namen Fortossan), für die Phosphortherapie von Bedeutung zu sein und sich auch nach den vorliegenden Untersuchungen zu bewähren (Ges. f. Chem. Industrie in Basel).

Der weiße Phosphor, der im hohen Maße giftig, aber dennoch verhältnismäßig leicht zugänglich ist, wird daher häufig in selbstmörderischer Absicht eingenommen, er ruft örtlich sehr schwere Entzündungen hervor, resorbiert wirkt er auf das Nervensystem und tötet erwachsene Menschen durch Dosen von 0,2 bis 0,5 g. Auch nur geringe Mengen Phosphordämpfe, durch längere Zeit eingeatmet, rufen schwere chronische Vergiftungserscheinungen, eine Nekrose der Kiefer hervor. Beim Menschen vermehren toxische Phosphordosen die Zahl der Erythrocyten, ohne jedoch den Hämoglobingehalt zu heben, gleichzeitig tritt ein Zerfall der Leukocyten ein, beim Kaninchen werden die weißen Blutkörperchen vermehrt, beim Huhn tritt gleichzeitig mit der Zerstörung der roten Körperchen bedeutende Leukocytose auf[1]). Als Gegenmittel wird altes ozonhaltiges Terpentinöl verwendet[2]). Der gerichtlich-medizinische Nachweis von Phosphor ist begreiflicherweise von großer Wichtigkeit und geschieht nach der bekannten Mitscherlichschen Methode, die trotz der leichten Oxydierbarkeit des Phosphors einen Nachweis noch nach verhältnismäßig langer Zeit gestattet; so konnten Fischer und Müller nach 4 bis 8 Wochen noch Phosphor nachweisen[3]), Elvers fand nach 8 Wochen noch Phosphor im Darmkanal, während im Magen nichts mehr enthalten war[4]), und Medicus gelang der Nachweis noch nach 23 Tagen bei einem nicht verscharrt gewesenen Huhn[5]).

Arsen.

Die Schwefelarsenverbindungen Realgar und Auripigment waren im Altertum bereits bekannt, das arseniksaure Anhydrid soll Geber

---

et leur rôle physiologique dans l'organisme. Archives de Pharmacodynaemie, **3**. 1897, S. 351.

[1]) Taußig, Arch. f. exper. Path. **30**, 161.

[2]) Köhler, Berl. klin. Wochenschr. 1870, 50.

[3]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 57.

[4]) Eulenburg, Vierteljahrschr. **25**, 25.

[5]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 164.

im 8. Jahrhundert zuerst dargestellt haben, sichergestellt ist seine Kenntnis im 11. Jahrhundert. Von den Arsenverbindungen wird das Anhydrid der arsenigen Säure, der weiße Arsenik, vielfach in der Pharmazie verwendet. Dieses Präparat wird in den verschiedensten Formen verabreicht. Alle Arsenverbindungen sind giftig. Bei der akuten Arsenikvergiftung treten in erster Linie die Veränderungen der Magen- und Darmschleimhaut hervor, sie beginnen mit einer Erweiterung und Hyperämie der Gefäße, wodurch der Blutdruck so herabgesetzt werden kann, daß durch nicht ausreichende Zirkulation der Tod eintritt. Gewöhnlich verläuft die akute Arsenvergiftung unter heftigen Magen- und Darmerscheinungen, doch kann die Wirkung eine so rasche sein, daß sich Darmerscheinungen gar nicht entwickeln können.

Wird Arsenik längere Zeit in steigenden Dosen verabreicht, so lassen sich wohl Ernährungsstörungen, Magen- und Darmerscheinungen und Katarrhe des Rachens und der Bindehaut des Auges feststellen, doch werden die Ernährungsverhältnisse in einer gewissen Richtung auch günstig beeinflußt.

In vielen Alpengegenden werden von der Bevölkerung von frühem Kindesalter an steigende Dosen Arsenik genommen, um sich für die Anstrengungen des Bergsteigens zu kräftigen, dort erhalten auch die Haustiere Arsenik ins Futter.

Sowohl die schädlichen wie die günstigen Folgen des Arsenikgebrauches deuten auf Veränderungen der Stoffwechselvorgänge; wie diese vor sich gehen, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Nach Scolosubeff[1]) soll sich das Arsen hauptsächlich im Gehirn lokalisieren, worauf sich die Hypothese stützte, Arsen verdränge den Phosphor im Gehirne, ja, man glaubte nach Arsengenuß eine Erhöhung der Phosphorausscheidung im Harn nachweisen zu können[2]), doch findet, wie Ernst Ludwig exakt nachwies, eine derartige Lokalisation nicht statt[3]). Als Grundwirkung des Arseniks ist die Kapillargefäßerweiterung anzusehen, die jedenfalls nicht auf den Darm beschränkt bleibt, sondern sich auch auf die anderen Gewebe ausdehnt.

Durch den vermehrten Blutreichtum derselben wird wahrscheinlich die Zirkulation verlangsamt, was dann einen verstärkten Eiweißumsatz nach sich ziehen kann. Bei der therapeutischen Verwendung des Arseniks wird wahrscheinlich ein gesteigerter Uebergang von Er-

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris (2) **24**, 124.
[2]) Caillol de Poncy und Livon, Compt. rend. 88, 1212.
[3]) Wiener Anzeiger 1879, 181.

nährungsmaterial aus dem Blute in die Gewebe herbeigeführt. Diese Wirkung soll aber nie einen bestimmten Grad überschreiten, weil sich sonst die Folgen einer Vergiftung einstellen. Durch Arsenik sollen bösartige Neubildungen, besonders die Lymphosarkome, gebessert und geheilt werden, bei Lungenschwindsucht, Diabetes und Blutarmut wird Arsenik zur Besserung der Ernährungsvorgänge verordnet. Auch bei einigen Hautkrankheiten und bei gewissen der Chininbehandlung widerstehenden Formen des Wechselfiebers, bei Neuralgien und Neurosen wird Arsenik gebraucht.

Von allen gebräuchlichen Arsenpräparaten ist die sogenannte Solutio arsenicalis Fowleri, der Arsenlikör, wohl die häufigst verordnete. Sie wird nach der Vorschrift der Pharmakopöe bereitet durch Lösen von je 1 g arseniger Säure und Kaliumkarbonat in 10 g Wasser, worauf 5 g Spiritus aromaticus zugesetzt werden und das Ganze mit Wasser auf 100 g ergänzt wird. Die arsenige Säure wirkt im Organismus reduzierend auf die Gewebe, wobei sie sich selbst zu Arsensäure oxydiert; durch den reduzierenden Einfluß der Gewebe wird dann arsenige Säure rückgebildet. Da nun eine derartige Einwirkung auf die Gewebe des Magens und Darmkanals sehr leicht zu einer Gastroenteritis führen kann, so sucht man vor allem lösliche, leicht resorbierbare Arsenpräparate, wie eben ein solcher die Solutio Fowleri darstellt, zu verwenden. Die Derivate der Dimethylarsinsäure, namentlich das Natriumsalz $(CH_3)_2AsO \cdot ONa + 3H_2O$ haben in der Therapie Eingang gefunden, sie sollen weniger giftig sein als bei gleicher Arsenmenge die arsenige Säure, doch haben sie, wenn schon keinen anderen Nachteil den, der Atemluft und den Ausscheidungen des Patienten jenen widerlichen, die Krankenzimmer verpestenden Geruch zu geben, dem sie die Bezeichnung als Kakodylpräparate verdanken. Sie wurden gegen eine Unzahl von Krankheiten namentlich von französischen Autoren verwendet[1]). Unter dem Namen Atoxil ist in letzter Zeit das Metaarsensäureanilid $C_6H_5NHAsO_2$ in den Handel gebracht worden und hat sich therapeutisch bestens bewährt. Es stellt ein weißes, geruchloses Pulver dar, das in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser bis 17 % löslich ist und soll nach Schild[2]) 40mal weniger giftig sein als die Solutio Fowleri.

[1]) Die Literatur ist zu umfassend, um aufgezählt zu werden. Zusammenstellung finden sich in Mercks Berichten vom Jahre 1897 S. 19, 1899 S. 24, 1900 S. 47, 1901 S. 35, 1902 S. 6, 1903 S. 7, 1904 S. 8.

[2]) Schild, Berl. klin. Wochenschr. 1902, Nr. 13, S. 279. Vereinigte Chemische Werke in Charlottenburg.

Mendel[1]) fand, daß die subkutane Anwendung reizend wirkt und verwendet es endovenös, wobei er es ohne schädliche Folgen bis zu 50 Injektionen brachte; gegen Hautkrankheiten gebrauchte es Bisinger[2]) und als zweckmäßige interne Anwendungsform empfahl Rhoden[3]) die Pillenform in Kombination mit Ichthyolsalizyl. Eine ausführliche Arbeit lieferte J. Moller[4]), der es geradezu als Spezifikum gegen Tuberkulose bezeichnet.

Als Antidota der arsenigen Säure kommen hauptsächlich das Eisenoxydulhydrat und das Magnesiumoxyd in Betracht. In einer ausführlichen Arbeit beschäftigt sich Dr. B. Kraft[5]) mit den Antidotis der arsenigen Säure und kommt dazu, dem von Bunsen und Berthold (1834) empfohlenen Eisenoxydulhydrat den Vorzug vor dem Magnesium zu geben. In einer Schrift über die Antidota der arsenigen Säure, in der sich auch die Kraftsche Arbeit referiert findet, tritt Glücksmann[6]) für die Verwendung von aus $MgSO_4$ frisch mit NaOH gefälltem Magnesiumhydroxyd als Gegenmittel ein, ein Vorschlag, den allerdings schon Riegel und dann Cadet de Gassicourt[7]) 40 Jahre früher machten.

Der Nachweis des Arsen wird am besten durch die sogenannte Marshsche Probe erbracht, wobei durch Wasserstoff in statu nascendi Arsenwasserstoff entsteht, der durch ein mit Verengung versehenes schwer schmelzbares Glasrohr geleitet wird; wenn dieses erwärmt wird, scheidet sich ein Arsenspiegel ab, der in Natriumhypochloridlösung im Gegensatz zum Antimonspiegel leicht löslich ist.

Antimon.

Schwefelantimon, das sich in der Natur findet, ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Im 15. Jahrhundert lehrte Basilius Valentinus das Element und seine Verbindungen genauer kennen, auf ihn ist auch die weitausgebreitete arzneiliche Verwendung der zahlreichen Antimonpräparate, die heute beinahe vollkommen auf dem Aussterbeetat sind, zurückzuführen.

---

[1]) Mendel, Therap. Monatsh. 1903, Nr. 4, S. 180.

[2]) Bisinger, Therap. Monatsh. 1903, Nr. 8, S. 389.

[3]) B. Rhoden, Memoranda medica 1903, I.

[4]) J. Moller, Berl. klinisch-therapeutische Wochenschr. 1904, Nr. 9, S. 256, Nr. 33, S. 680, Nr. 34, S. 885.

[5]) Dr. B. Kraft, Cas cesk. lék. 1897 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 35, 36.

[6]) C. Glücksmann, Zeitschr. des Apotheker-Vereins 1898, Nr. 9.

[7]) Cannstatts Jahresber. 1858, S. 120.

Die Wirkung der Antimonverbindungen sind fast denen des Arsens gleich. Ein Unterschied tritt nur bei Applikation in den Mengen hervor. Durch kleine Gaben wird Erbrechen hervorgerufen, von großen gleichzeitig Aetzung. Das Erbrechen ist einer eigenartigen Reizung der Endungen der zentripetalleitenden Nerven zuzuschreiben.

An Antimonpräparaten sind heute noch in der Pharmakopöe enthalten das Trisulfid und Pentasulfid, letzteres unter dem Namen Stibium sulfuratum aurantiacum, Goldschwefel, und dann der Brechweinstein, das weinsaure Antimonylkalium. Sonst wären noch zu nennen das Algarotpulver (Pulvis angelicus), nach dem Veroneser Arzte Algarotus benannt, das durch Behandeln von Antimontrichlorid mit der 15- bis 20fachen Wassermenge erhalten wird; es stellt ein Gemenge von $SbOCl + Sb_2O_3$ dar, dann Liquor stibii chlorati, die Spießglanzbutter, eine Lösung von Antimonchlorür in verdünnter Salzsäure, ferner der sogenannte Mineralkermes oder das Karthäuserpulver, ein Gemenge aus rotem Schwefelantimon und Antimonoxyd respektive Natriumverbindungen desselben.

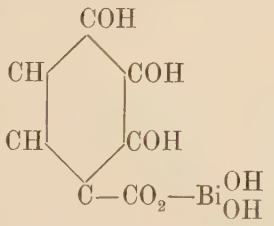
Wismut.

Basilius Valentinus lehrte das Metall kennen, die Eigenschaften desselben Pott, die Reaktionen Bergmann.

Wismutverbindungen finden pharmazeutisch erstens intern bei der Behandlung von Magen- und Darmkrankheiten, zweitens als Wundstreupulver Verwendung. Wie alle Schwermetalle zeigt auch das Wismut Vergiftungserscheinungen bei seiner Einverleibung, lösliche Salze dürfen daher aus diesem Grunde dem Organismus nicht zugeführt werden, ebenso bemüht man sich eine derartige Form zu wählen, daß im Magen nur geringe Mengen Wismutchlorid abgespalten werden. Hier ist vor allem das basische Wismutnitrat zu erwähnen, für dessen Darstellung die Pharmakopöe eine Vorschrift gibt, an die man sich zu halten hat, da die Zusammensetzung des Präparates keine feste ist und man daher nach verschiedenen Angaben arbeitend verschiedene Präparate erhält. In einem Tigel werden 200 g Wismut mit 20 g salpetersaurem Kalium geschmolzen, etwa eine Viertelstunde im Fluß erhalten, das geschmolzene Metall in Wasser gegossen und von den Schlacken befreit. 100 g des grobgepulverten Metalles werden nun in 260 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,30) gelöst, zuletzt die Lösung aufgekocht und nach dem Filtrieren mit 6000 g destillierten Wassers von 40° vermischt; der Niederschlag wird gesammelt, mit

500 g destillierten Wassers von 15° gewaschen, zwischen Filtrierpapier ausgepreßt und an einem kühlen schattigen Ort getrocknet. Um die Wirkung im Darm hervorzurufen, ist die Wismutkombination mit Säuren unzweckmäßig, da die Säuren in der alkalischen Darmflüssigkeit nicht gärungswidrig wirken können. Das Wismut wird ja schon durch den Schwefelwasserstoff aus seinen Verbindungen abgespalten, während Phenole auch in alkalischer Lösung den gewünschten Erfolg erreichen; von derartigen Verbindungen seien Phenolwismut, Metakresolwismut und Naphtholwismut angeführt. Auch Wismutalbuminat und Peptonat finden Anwendung.

Als Wundstreupulver wirken die Wismutverbindungen ausgezeichnet. Während die einen diese Wirkung — sie wirken vor allem austrocknend, ihre Antisepsis ist gering — dem Wismut zuschreiben, führen sie die anderen auf die bloße physikalische Beschaffenheit, die ihnen gestattet, die feinsten Lymph- und Blutgefäße zu verstopfen, zurück. Das Magisterium Bismuti hat sich nach Versuchen des Chirurgen Kocher ganz gut bewährt; da aber an seiner Verwendung niemand ein spezielles Interesse hatte, wurde es von anderen Präparaten, vor allem vom Dermatol, dem basisch gallussauren Wismut,



unter diesem Namen auch in die Additamenta der Pharmakopöe aufgenommen, verdrängt. Von Heinz und Liebrecht[1]) wurde es als Ersatzmittel für das vor allem durch seinen Geruch lästige Jodoform dargestellt, und hat sich wohl namentlich infolge seiner gelben Farbe leicht als solches eingebürgert, auch intern läßt es sich analog dem Bismutum subnitricum ganz gut gebrauchen[2]).

Das basisch gallussaure Wismutoxyjodid gelangt unter dem Namen Airol[3]) als Wundstreupulver in Verwendung, auch das Jodwismuttannat wurde dargestellt, und als Ibit[4]) in den Verkehr gesetzt; seine Existenz

[1]) Heinz und Liebrecht, Berl. klin. Wochenschr. 1897, Nr. 24.
[2]) Perlmutter, Münch. med. Wochenschr. 1897, Nr. 19.
[3]) D.R.P. Nr. 82593.
[4]) Gesellschaft f. Chem. Industrie in Basel.

wird mit seiner leichten Sterilisierbarkeit entschuldigt, da sich die Chirurgen auf die antiseptische Kraft der Wismutpräparate als solche nicht verlassen können.

Sehr gut bewährt hat sich das Xeroform, ein Tribromphenolwismut. Für Darmwirkung kommt eine halogensubstituierte Säure ebensowenig in Betracht wie die reine Säure, bei der Verwendung als Wundmittel spielt die Säurekomponente gar keine oder eine ganz nebensächliche Rolle, bei Phenolen erhöht aber ein Ersatz eines Kernwasserstoffes die antiseptische Kraft, außerdem erleichterten die Reizlosigkeit und die gelbe Farbe die Einführung des Präparates.

Blei.

Von alters her bekannt wird das Blei in der Pharmazie jetzt fast nur noch extern verwendet, allein das basische essigsaure Blei und vielleicht auch das Bleijodid kommen innerlich in Gebrauch. Blei wirkt auf Menschen und Tiere giftig, merkwürdigerweise nicht auf Pflanzen[1]). Es wird in verschiedenen Organen in verschiedenen Mengen aufgespeichert, was durch Untersuchungen von Lehmann festgestellt wurde[2]). Von Bedeutung ist vor allem die chronische Bleivergiftung, die wegen der starken gewerblichen Anwendung dieses Metalles leider häufig vorkommt, bei der die sogenannte Bleikolik eines der hauptsächlichsten Symptome ist. Als Gegenmittel werden namentlich Jodide empfohlen, da die Bleijodide, die sich bilden, weniger giftig sind als alle anderen Verbindungen. Für gewerbliche Betriebe wurde in jüngster Zeit als Verhütungsmittel der Bleivergiftung eine Sulfide enthaltende Seife, die Akremninseife, empfohlen; beim Waschen mit derselben werden auch Spuren von Blei, die an der Haut haften, durch das Schwarzwerden infolge der Bildung des in die Epidermis nur schwer eindringenden Sulfides angezeigt.

An Bleiverbindungen sind in die Pharmakopöe aufgenommen: Bleioxyd, Bleisuperoxyd, das Karbonat, das Acetat. Das Bleioxyd wird zur Herstellung des Diakylonpflasters verwendet, das durch Verseifen von Schweinefett mit Bleiglätte hergestellt wird, Mennige wird zur Herstellung des Mennigepflasters, Emplastrum Minii adustum, gebraucht, das Bleikarbonat für Bleiweißsalbe und -pflaster (Unguentum Cerussae), der Bleizucker wird wohl noch bei Blutungen

[1]) Chem. News **46**, 224.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 528.

innerlich gegeben, dient hauptsächlich aber zur Darstellung der Bleisalbe, Unguentum plumbi, und des Bleiessigs, Plumbum aceticum basicum solutum. Bleiessig ist eine Lösung von essigsaurem Blei und Bleioxyd in destilliertem Wasser, die weiterhin zur Herstellung der vielgebrauchten Umschlagwässer, des Bleiwassers und Goulardschen Wassers, dient. Bleiwasser ist 1 g Bleiessig mit der 50fachen Menge destillierten Wassers verdünnt, Goulardsches Wasser 2 g Bleiessig, 100 g Brunnenwasser, 5 g verdünnter Weingeist.

Kupfer.

Das Kupfer, das dem frühesten Altertum bereits bekannt war, dessen Salze namentlich Basilius Valentinus und Glauber kennen und darstellen lehrten, findet medizinisch auch heute noch, wenn auch beschränkt, Verwendung. Auf Magen und Darm soll es weit weniger giftig wirken, als intravenös oder subkutan verwendet[1]). Nach Galippe[2]) soll es außer Erbrechen keine anderen Symptome hervorrufen, während Decaisne[3]) zeigt, daß es auch vom Darm aus Vergiftungserscheinungen gibt. Häufig wird jedoch die Giftigkeit der Kupferverbindungen überschätzt, so kann man im Verlauf einer Mahlzeit ohne Schaden 0,2 g Cu einnehmen, wie Lehmann[4]) ausführte. Er zeigte auch, daß bloß grünspanhaltige Gefäße, nicht solche aus reinem Kupfer, zur Vergiftung durch die darin bereiteten Speisen führen. Auch Sestini[5]) hat dargetan, daß jahrelanger Genuß von Wein, der Spuren von Kupferverbindungen enthielt, keinerlei Schädigung im Gefolge habe. Es ist dies wichtig, da ja gegen die Verheerung, die die Peronospora in den Weinbergen anrichtet, Kupfersulfat als Bekämpfungsmittel verwendet wird und so der gewonnene Wein wohl auch Spuren Kupfersalze enthalten kann; ferner werden Kupfersalze zum Färben der grünen Dörrgemüse angewandt, und tobt ja noch der Kampf zwischen Fabrikanten, die dem Publikum schöne grüne Ware liefern wollen, und den Sanitätsbehörden, die die Präparierung nicht zulassen, doch ist wohl gegen geringe Mengen, wie sie ja auch in einzelnen Ländern gestattet sind, kein ernstlicher Einwand zu erheben.

---

[1]) Feltz und Ritter, Compt. rend. **84**, 400, 506; **85**, 87.

[2]) Compt. rend. **84**, 404, 718.

[3]) Compt. rend. **84**, 786.

[4]) 7. internationaler Kongreß f. Hygiene und Demog., London, Chemiker-Zeitung **6**, 285.

[5]) Anal. di chim. e di farm. **7**, 220.

Kupfersulfat, das offizinell ist, wird innerlich als Brechmittel, in der Augenheilkunde auch als Aetzmittel in Stäbchenform gebraucht, in der letzten Zeit ist auch das zitronensaure Kupfer (Cuprocitrol), in Salbenform, verwendet worden.

Zink.

Das Zink, ebenso sein Oxyd, waren im Altertum bereits bekannt, die Alchimisten nannten das Zinkoxyd seiner lockeren, wolligen Beschaffenheit wegen Lana philosophica oder auch wegen der Aehnlichkeit mit Schneeflocken Nix alba, woraus später die auch heute noch als Synonymum gebrauchte Bezeichnung Nihilum album entstand. Das Chlorid wurde 1648 von Glauber gefunden. Zinkverbindungen werden gegen Nervenkrankheiten, besonders bei Epilepsie und neuralgischen Leiden, verordnet, doch wird ein positiver Nutzen der Verabreichung dieser Präparate von vielen Seiten bestritten. Das Zinkoxyd wird in Form von Salben — offizinell ist das Unguentum zinci, die Zinksalbe — zu Pflastern, ferner auch im Gemenge mit Talk oder Puder als Streupulver angewendet. Das Chlorid dient als Aetzmittel, das Sulfat wird namentlich als Augenwasser verschrieben, aber auch sonst ebenso wie das phenolsulfosaure Salz als Desinfiziens verwendet.

Silber.

Therapeutisch von großer Wichtigkeit ist das salpetersaure Silber, das zuerst von Geber dargestellt und von Angelus Sala im Anfang des 17. Jahrhunderts medizinisch verwendet wurde. Bei seiner Verwendung tritt heftige, oberflächliche Aetzung und Zerstörung der Gewebe ein, dann folgt eine heftige Adstringierung, es werden die erkrankten Teile zerstört und in den lebensfähigen Gewebselementen die Ernährungsvorgänge angeregt. Offizinell sind das kristallisierte salpetersaure Silber, ferner das geschmolzene und in Stangenform ausgegossene, gewöhnlich als Höllenstein (Lapis infernalis) bezeichnete Nitrat, ferner Stäbchen aus einem Teil Silbernitrat und der doppelten Menge Kalisalpeter, die als Lapis infernalis mitigatus bezeichnet werden. Die Aetzwirkung einerseits, die Fällbarkeit durch Chloride anderseits waren ein Hindernis in der Ausnützung der bakteriziden Wirkung des Silbers. Das kolloidale Silber wurde als Collargol in den Verkehr gebracht, ferner wurden verschiedene organische Silbersalze hergestellt. Um die in der Urologie gewünschte Tiefenwirkung

zu erzielen, wurden Silbereiweißverbindungen hergestellt, so das Argonin durch Einwirkung von Silbernitrat auf Kaseinnatrium; durch Schütteln von feuchtem Silberoxyd mit Pepton und folgendem Digerieren mit Protalbumose erhält man das Protargol, durch Einwirkung von Silbernitrat auf neutrale Gelatose das Albargin (D.R.P. Nr. 141967). Selbstverständlich kann man noch eine große Anzahl von derartigen Verbindungen herstellen, die als Silbersalze von Eiweißverbindungen aufzufassen sind und deren therapeutischer Wert nur von ihrem Silbergehalt und ihrer Löslichkeit abhängt.

Quecksilber.

Metallisches Quecksilber wird bereits in den Schriften des Aristoteles beschrieben, im 8. Jahrhundert gab Geber eine Vorschrift zur Bereitung des Quecksilberchlorides und des Oxydes, im 13. Jahrhundert Raimundus Lullus für den weißen Präzipitat, dessen Zusammensetzung jedoch erst in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts erkannt wurde. Kalomel soll bereits im 16. Jahrhundert Anwendung gefunden haben, doch gaben erst Oswald Croll 1608 und Beguin 1609 besondere Bereitungsvorschriften, die Darstellung via humida lehrte 1778 Scheele.

Wenn man Quecksilber injiziert, so findet massenhaft Resorption statt[1]), die Lokalisation ist im Hirn, Spuren finden sich in den Speicheldrüsen, Schilddrüse, im Pankreas und in den Knochen, geringe Mengen in den Muskeln und in der Galle, in der Leber finden sich größere Mengen als in der Milz, im Dickdarm mehr als im Dünndarm, wie aus Arbeiten Ernst Ludwigs hervorgeht[2]). Alle gelösten Quecksilberverbindungen wirken auf selbständige Organismen und Gewebselemente giftig. Durch die bei der Wundbehandlung vielfach verwendeten Sublimatlösungen werden die niederen Lebewesen wie deren Keime getötet. Bei der Desinfektion mit Quecksilberchlorid ist zu beachten, daß die Wirkung nur dann vollständig sein wird, wenn keine Stoffe vorhanden sind, die sich mit dem Sublimat zu unlöslichen Verbindungen vereinigen können. Quecksilber wird auch in Form seiner löslichen Verbindungen mit eiweißartigen Substanzen resorbiert. Ganz unlösliche Quecksilberverbindungen wie das Kalomel werden bei der Applikation von Eiweißkörpern gelöst und gelangen dann zur Resorption. Die sogenannte graue Salbe (Unguentum hydrargyri)

[1]) Düring, Monatsh. f. Dermatol. 7, 1058.

[2]) Wiener klin. Wochenschr. 1889, Nr. 45; 1890, Nr. 28, 32.

enthält sehr fein verteiltes metallisches Quecksilber, das bei Einreibungen direkt von der Haut aufgenommen wird.

Bei Quecksilberverbindungen lassen sich zunächst Veränderungen im Verdauungskanale feststellen. Bei Menschen tritt stets Speichelfluß auf, Schleimhaut und Zahnfleisch neigen zur Verschwärung. Bei akuter Vergiftung mit Quecksilber treten Magenkatarrh, Kolikschmerzen und blutige Darmentleerungen auf, die von Geschwürbildungen und Schleimhautaffektionen des Dickdarmes herrühren. Bei innerlicher Anwendung von Kalomel stellen sich einfache Stuhlentleerungen ohne Schleimhautaffektionen ein. Das Kalomel wird durch die bald eintretenden Durchfälle, noch ehe beträchtliche Quecksilbermengen resorbiert werden können, aus dem Organismus abgeschieden. Bei den Durchfällen der Kinder erwartet man von diesem Mittel auch antiseptische Wirkung auf den in Zersetzung befindlichen Darminhalt. Menschen mit chronischer Quecksilbervergiftung leiden oftmals an großer psychischer Erregbarkeit, welche oft durch ganz kleine Gemütsbewegungen hervorgerufen werden kann und zu der sich Schlaflosigkeit, Kopfschmerzen und Herzklopfen gesellen. Bei Quecksilbervergiftung läßt sich eine Reizung der Harnkanälchen feststellen, welche Reizung zunächst vermehrte Harnabsonderung herbeiführt, dann tritt akute Nephritis auf und allmählich kommt es zu einer Nekrose der Harnkanälchen.

Sehr interessant ist auch die Tatsache, daß sowohl bei Menschen als auch bei Tieren durch den Gebrauch kleiner Mengen Quecksilber das Körpergewicht zunimmt und die Zahl der roten Blutkörperchen vermehrt wird; es treten ganz ähnliche Erscheinungen ein, wie beim Gebrauch kleiner Arsenikmengen. Was die therapeutische Verwendung von Quecksilber betrifft, so spielt es eine hervorragende Rolle bei der Behandlung der sekundären syphilitischen Lokalerscheinungen, welche wahrscheinlich durch die Beeinflussung des Stoffwechsels durch Quecksilber beseitigt werden. Das metallische Quecksilber wird verwendet zur Bereitung der Quecksilbersalbe und des Quecksilberpflasters, das gelbe Quecksilberoxyd, nach der Pharmakopöevorschrift durch Fällen einer Sublimatlösung mit Kalilauge dargestellt, wird in der Augenheilkunde als gelber Präzipitat vielfach in Salbenform gebraucht, das Chlorür ist in zwei Formen als Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione paratum und als sublimatione paratum offizinell, auch das vapore paratum kommt in Betracht. Für den innerlichen Gebrauch kommt das durch Sublimation gewonnene ausschließlich in Verwendung, da das auf nassem Wege bereitete infolge seiner

feinen Verteilung zu heftig auf den Organismus wirkt; dieses wird namentlich als Augenstreupulver verwendet und folgendermaßen dargestellt: In eine Lösung von 100 g Quecksilberchlorid in 3 Liter destillierten Wassers wird Schwefeldioxyd, das man durch Einwirkung von grobgestoßener Kohle auf englische Schwefelsäure erhält, eingeleitet, bis jede Einwirkung des Schwefeldioxydes verschwindet, der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und vor Licht geschützt aufbewahrt. Das Präparat darf geglüht keine roten Dämpfe entwickeln, was auf die Bereitung aus Quecksilberoxydulnitrat und Kochsalz schließen lassen würde, ebenso darf das Schüttelwasser keinerlei Reaktion zeigen. Das Quecksilberammoniumchlorid $HgNH_2Cl$ ist als weißes Präzipitat Hydrargyrum bichloratum ammoniatum in Verwendung. Gelbes Quecksilberjodür ist als Hydrargyrum jodatum flavum oder Protojoduretum Hydrargyri, ebenso wie das gerbsaure Quecksilberoxydul und das als Hydrargyrum bichloratum corrosivum so viel verwandte Aetzsublimat offizinell; wegen seiner Schwerlöslichkeit im Wasser wird es mit Kochsalz zu gleichen Teilen gemengt und mit Eosin rosa gefärbt in Pastillen gepreßt. Es ist jedoch zu bemerken, daß Lösungen von Sublimat in reinem Wasser sauer, während solche mit Kochsalz neutral reagieren. Die Schwerlöslichkeit des Sublimates einerseits, anderseits seine Unverwendbarkeit zur Desinfektion von Instrumenten hat zahlreiche Versuche zur Folge, Präparate zu schaffen, die diese Eigenschaften nicht besitzen sollen, allein da keines derselben sich wirklich eingebürgert, so kann man diese Versuche hier wohl mit Stillschweigen übergehen. Als Gegengift gegen leider häufig vorkommende Quecksilbervergiftungen wird Chlorkalk empfohlen, das durch das sich daraus entwickelnde Chlor die Quecksilberverbindungen zu Kalomel reduziert[1]).

Aluminium.

Die Aluminiumverbindung, die am längsten bekannt ist und die auch therapeutische Verwertung fand, ist der gewöhnliche Kalialaun. Schon im Altertum in der Färberei und Gerberei benützt, lehrte im 8. Jahrhundert Geber ihn durch Umkristallisieren reinigen, aber erst im 10. Jahrhundert lernte man namentlich durch Markgraf seine Zusammensetzung kennen.

Die löslichen Aluminiumsalze verhalten sich bezüglich ihrer lokalen Wirkung wie die der schweren Metalle; sie sind kräftige Adstringentien.

[1]) Merget, Ann. d. Chemie (4) **25**, 121.

Als solches wird namentlich der Kalialaun im kristallisierten und entwässerten (gebrannten) Zustand häufig verwendet, das Alumen und Alumen ustum der Pharmakopöe; offizinell ist ferner das Aluminiumsulfat, das zur Herstellung der essigsauren Tonerde, einem der häufigst verwandten Mittel gegen Entzündungen dient. Diese wird nach der österreichischen Pharmakopöe bereitet, indem man 300 g schwefelsaures Aluminium in 620 g destillierten Wassers löst unter Zusatz von 540 g verdünnter Essigsäure (spez. Gew. 1,029). In diese Lösung wird ein Brei von 130 g Calciumkarbonat und 200 g destilliertem Wasser eingetragen, die Mischung unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen, ausgepreßt, der Rückstand jedoch nicht ausgewaschen und die erhaltene Lösung filtriert. Das so erhaltene Präparat hat die unangenehme Eigenschaft bald zu koagulieren, was wohl vom Nichtberücksichtigen des Kristallwassers des Aluminiumsulfates, das mit $18\,H_2O$ kristallisiert, kommt, doch soll ein Zusatz von Borsäure diesem Uebelstande abhelfen. Zu erwähnen wäre noch, daß der weiße Ton, also ein Aluminiumsilikat, unter dem Namen Bolus alba offizinell ist und zu Pillenmassen, namentlich dann, wenn Substanzen zu verarbeiten sind, die die gewöhnliche Pillenmasse, den Lakritzenextrakt, Extractum liquiritiae, zersetzen, oder auch zu Salben verwendet wird.

Eisen.

Schon im Altertum bekannt scheinen der Eisenrost und der Hammerschlag gewesen zu sein, auch das Ferrosulfat zu verschiedenen Zwecken im Gebrauch gestanden zu haben. Geber und Albertus Magnus kannten den Eisenvitriol, die Bereitung desselben aus Eisen lehrten Basilius Valentinus, die aus dem Schwefelkies im 16. Jahrhundert Agricola. Valentinus war auch das Eisenchlorid bekannt. Im Jahre 1848 wurde von Fleischmann und Henneberg das Natriumferriphosphat, 1861 von Graham das Ferrum oxydatum dialysatum, 1868 gleichzeitig von Sieber und von Köhler und Hörnemann der Eisenzucker, das Ferrum oxydatum saccharatum, dargestellt, das Ferrum carbonicum saccharatum von Blaud und Vallet zuerst medizinisch verwandt.

Das Eisen ist von hervorragender physiologischer Bedeutung, ist es doch ein Bestandteil des Hämoglobins, des roten Blutfarbstoffes[1]),

[1]) Die Bedeutung des Eisens für das Leben erhellt schon aus der Rolle, die es im Chlorophyll, dem Blattgrün, und im Hämoglobin, dem Blutfarbstoffe, spielt. Ueber die Beziehungen zwischen Blut- und Blattfarbstoffen hat Nencki

dessen Funktion die Sauerstoffübertragung — also eine der vitalsten Funktionen — ist. Während die Natur sämtliche für die Erhaltung des Lebens notwendigen Salze dem Säugling in der Milch zuführt, geschieht dies beim Eisen nicht, davon bekommt der junge Erdenbürger schon bei der Geburt einen Vorrat mit, der ausreicht, bis er selbst eisenhaltige Nahrungsstoffe zu sich nehmen kann. Das Eisen ist als direkter Nährstoff, nicht als Arzneimittel aufzufassen, dem Organismus muß unbedingt eine bestimmte Menge Eisen zugeführt werden, ein Ueberschuß scheint keine heilsame Wirkung auszuüben. Im menschlichen wie tierischen Organismus ist das Eisen organisch gebunden, aus der Leber hat Bunge einen eigentümlichen eisenhaltigen Körper erhalten, dessen Eisen jedoch durch Schwefelammon nicht fällbar ist und den er Hämatogen nannte[1]), ein Körper, der auch als Ferratin bezeichnet wird, der aber keineswegs identisch ist mit dem als Ferratin in den Handel kommenden, später noch zu besprechenden Präparate.

In die Therapie ist das Eisen eingedrungen einerseits zur Bekämpfung der Chlorose und Anämie, andererseits als Blutstillungsmittel. Für die ersteren Zwecke kommt das Eisen in anorganischen oder organischen Verbindungen in Betracht, und man kann wohl annehmen, daß beide Gruppen von gleichem Werte sind; als Blutstillungsmittel wird ja das Eisen heute ohnehin in den seltensten Fällen angewandt, es kommen nur die Oxydsalze in Betracht. Die Zahl der verwandten Eisenpräparate ist ungeheuer groß und wir müssen uns vor allem darauf beschränken, die offizinellen und eine beschränkte Anzahl der anderen anzuführen. Das metallische Eisen ist in zwei Formen als gewöhnliches Eisenpulver, Ferrum pulveratum, und als reduziertes Eisen, Ferrum reductum, vertreten. Das erste soll aus weichem, reinem Eisen hergestellt sein und wird in Tirol gewonnen, indem man den durch Feilen gewonnenen Eisenstaub, der im Mörser noch gepulvert wird, von einem Gebläse in einen Schlot blasen läßt, wobei natürlicherweise die feinsten Stäubchen am weitesten getragen werden; diese werden gesammelt, der gröbere Rückstand wird nochmals in den Mörser gegeben. Das Ferrum reductum soll durch Reduktion von Eisenoxyden mit

---

eine grundlegende, ideenreiche Arbeit veröffentlicht. Ueber die biologischen Beziehungen des Blatt- und Blutfarbstoffes siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIX., S. 2877. Annalen der Chemie **290**, 306—313 und eine ganze Reihe weiterer Arbeiten.

[1]) Es sei hier auf das Kapitel „Eisen“ in Bunges Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie verwiesen.

Wasserstoff gewonnen und so ein glanzloses Präparat erhalten werden, das 90% Fe enthält, worauf nach der Vorschrift der Pharmakopöe geprüft wird, indem man in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen das Pulver in verdünnter Schwefelsäure löst und mit Kaliumpermanganat titriert. Durch Dialyse von basischem Eisenchlorid erhält man ein als Ferrum hydrooxydatum dialysatum liquidum offizinelles Präparat. Als Eisenzucker wird das Eisenoxydsaccharat bezeichnet; das Eisenchlorid, als kristallisierter Körper wie in 50%iger Lösung offizinell, wird noch selten als Blutstillungsmittel gebraucht, namentlich in Form von Eisenchloridwatte, doch kommt es, durch zweckmäßigere Mittel verdrängt, immer mehr außer Gebrauch. Das Eisenjodür, vor Oxydation durch Zucker geschützt, findet namentlich bei Kindern als Jodeisenpräparat ebenso wie der das Eisenjodür enthaltende Sirup, für den die Pharmakopöe eine Vorschrift enthält, Anwendung. Syrupus ferri jodati wird bereitet, indem man zu 4 g Eisenpulver, die sich mit 67 g destillierten Wassers in einer Flasche befinden, allmählich 10 g Jod treten läßt und nach beendeter Reaktion im Filtrate 141 g Zuckerpulver löst. Das Eisenvitriol ist in kristallisiertem Zustand in die Pharmakopöe und als Ferrum sulfuricum praecipitatum in die Additamenta aufgenommen. Ein beliebtes Präparat ist das gezuckerte kohlensaure Eisen, Ferrum carbonicum saccharatum, das man erhält, wenn man zu einer Lösung von Soda in destilliertem Wasser Honig und Ferrosulfat einträgt, das hiebei entstehende Brausen kann durch Zusatz von Spiritus gemildert werden. Den entstandenen Niederschlag läßt man absitzen, zieht die Flüssigkeit mit einem Heber ab, sammelt, wenn das Waschwasser bereits keine Spuren von Schwefelsäure enthält, also mit Bariumchlorid keine Reaktion zeigt, den Niederschlag auf einem Tuche, preßt ihn aus und trocknet ihn nach dem Vermengen mit Zuckerpulver auf dem Wasserbade. Ein der Formel $Fe_4(P_2O_7)_3 + 3Na_4P_2O_7 + 14H_2O$ entsprechendes Präparat ist als Ferrum et Natrium pyrophosphoricum offizinell, ferner noch das zitronensaure Eisenammonium und das Ferrolactat $[CH_3—CHOH—COO]_2Fe + 3H_2O$. Von galenischen Eisenpräparaten seien genannt das apfelsaure Eisenextrakt, das man durch Kochen reifer saurer Aepfel mit destilliertem Wasser und Versetzen mit Eisenpulver erhält; man läßt es unter Ersatz des verdunstenden Wassers einige Wochen stehen, preßt die erhaltene Masse in einem Leinensacke aus und bringt auch die filtrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Extraktkonsistenz. Durch Auflösen dieses Extraktes in weingeistigem Zimtwasser erhält man die apfelsaure Eisentinktur, Tinctura malatis ferri. Wenn man Eisen-

chlorid in einem Gemenge von Aether und Alkohol im Verhältnis 1:3 aufschwemmt, in gut verschlossener Flasche dem Sonnenlichte so lange aussetzt, bis der Inhalt farblos geworden und die vom Bodensatz getrennte Flüssigkeit wieder in verschlossener Flasche unter Einwirkung des Sonnenlichtes gelb werden läßt, so erhält man den Spiritus ferri sesquichlorati, ein als nervines Tonikum häufig gebrauchtes Arzneimittel. Es wird zuerst Eisenchlorid reduziert und aus dem Alkohol hauptsächlich Aldehyd gebildet. Durch das Oeffnen der Flasche hat der Luftsauerstoff Zutritt erlangt und es werden jetzt neben Ferro- auch Ferriverbindungen gebildet. Eine sehr geschätzte Form der Eisenanwendung sind auch die sogenannten Blaudschen Pillen unter dem Namen Pillulae ferri carbonici (durch die Additamenta in den österreichischen Arzneischatz aufgenommen). Durch Einwirkung von Kaliumkarbonat auf Eisenvitriol wird Ferrokarbonat gebildet, das unter Zusatz von Magnesiumoxyd, Glyzerin mit Eibisch- und Süßholzwurzelextrakt zu Pillen verarbeitet wird. Es gibt noch eine Unzahl von eisenhaltigen Arzneipräparaten, von denen nur einige mit Namen genannt seien, so der Chinaeisenwein, das Hämatogen, das Ferratin, Alboferrin und Fersan (Jolles).

Organischer Teil.

Bei der Auswahl, die unter den von der organischen Chemie gelieferten Medikamenten zu treffen ist, ist es sehr schwer, das Richtige zu finden, einerseits ist die Zahl der Stoffe sehr groß, andererseits der Raum beschränkt. Nach zwei Richtungen hin haben die organischen Chemiker Einfluß genommen auf die Pharmacie, sie haben die Kenntnis der Naturprodukte, die als Drogen in der Apotheke verwendet wurden und ja noch werden, derart ausgebaut, daß man vielfach in der Lage ist, an ihrer Stelle die reine wirksame Substanz, sei es Alkaloid oder Glykosid, dem Kranken zu reichen, und sie haben auf dem rein synthetischen Gebiet eine Anzahl wirklich wertvoller neuer Heilstoffe geliefert.

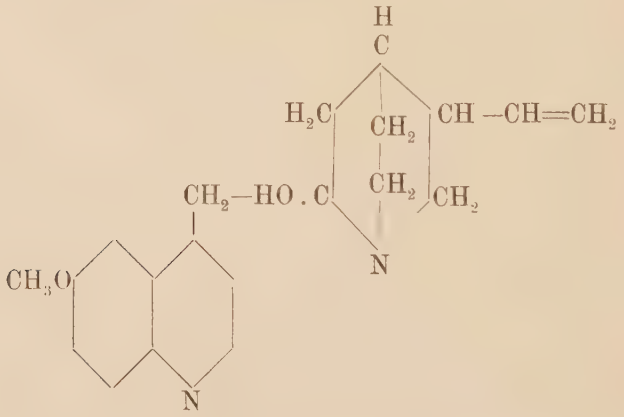
Aber die verschieden klingenden Namen sind nur allzu häufig ziemlich nutzlose Variationen ein und desselben wirksamen Prinzipes und für wirklich neue Heilmittel ist noch ein sehr reges Bedürfnis vorhanden.

Die nachfolgenden Seiten sollen nicht eine Besprechung sämtlicher bekannter organischer Arzneimittel sein, sondern nur den Zweck

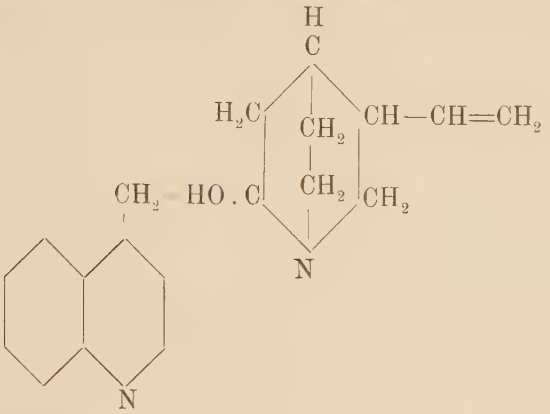
haben, durch gruppenweise Zusammenstellung auch Fernerstehenden den Ueberblick über ein großes wichtiges Gebiet zu erleichtern.

Chinin.

Das Chinin, eines der Alkaloide der Chinarinde, hat sich wegen seiner Wichtigkeit als Fiebermittel und derzeitig einziges Spezifikum gegen Malaria einen Platz in sämtlichen Pharmakopöen erworben; bevorzugt ist wohl das Sulfat, neben ihm ist jedoch das salzsaure Salz, ferner das Tannat und das Chininum ferrocitricum, eine durch Lösung von frisch gefälltem Chinin in Ferrozitrat und nach dem Eindampfen durch Aufstreichen auf Glas- oder Porzellanplatten in glitzernden rotbraunen Lamellen erhaltene Verbindung, offizinell. Ueber die Struktur des Chinins besitzen wir leider noch nicht die nötige Klarheit, die es uns ermöglichen würde, an die Synthese neuer Ersatzmittel, namentlich solcher mit der spezifischen Wirkung gegen die Malaria zu schreiten, doch wissen wir bereits, daß es als aus drei Teilen bestehend aufzufassen ist, von denen der eine ein Chinolinrest. der andere die Methoxylgruppe und schließlich der dritte der sogenannte Löponanteil ist, über dessen Zusammensetzung eben noch Unklarheit herrscht und dem jedenfalls das Chinin seine spezifische Wirkung verdankt. Es enthält einen Pyridinring, ist durch eine Seitenkette mit dem Chinolinring verbunden und besitzt eine zweite Seitenkette, die nach Skraup ein Vinylrest ist. Es läßt sich daher vorläufig das Chinin durch folgende Formel darstellen:



während das Cinchonin, ein Nebenalkaloid, ohne die Methoxylgruppe dann folgende Struktur hätte:



Dem Vorhandensein des Vinylrestes, also einer Seitenkette mit doppelter Bindung, dankt das Chinin seine starke Wirkung als Protoplasmagift, wie es auch sehr wahrscheinlich ist, daß nur der Löponanteil der wirkende ist, während die Methoxylgruppe wahrscheinlich den Kontakt zwischen Organismus und dem letzteren bedeutend erleichtert, man kann diesen Löponanteil gleichsam als Sprengstoff auffassen, der sich zweckmäßig in einer Kapsel, der in Parastellung befindlichen Methoxylgruppe, befindet, der ohne diese Kapsel nicht zur vollen Wirkung gelangen kann, daher die intensive Wirkung des Chinins, die geschwächte des Cinchonins.

Die Wirkung des Chinins scheint sich derart zu äußern, daß es bei seiner vollen Wirkung die Organelemente zum Absterben bringt, hierbei jedoch erst deren Funktionsfähigkeit steigert, dann vermindert und schließlich vernichtet.

Zwar ist die Erhöhung der Funktionsfähigkeit noch nicht an allen Organen beobachtet worden, auf die das Chinin seinen Einfluß erstreckt, doch gab bis jetzt jede genaue Untersuchung dieses Resultat, so daß diese Erklärung wohl als richtig aufgefaßt werden kann.

Eine derartige Untersuchung hat an quergestreiften Muskeln des Frosches und Kaninchens Santesson[1]) durchgeführt.

Die Arbeitsleistung eines derart vergifteten Froschmuskels bei einer einmaligen Zuckung war das 2- bis 6fache des Normalen, auch Arbeitsmaximum und absolute Kraft sind gesteigert, hingegen ermüdet der Muskel viel früher als normal, erholt sich schwerer und stirbt wohl auch ab.

Auf das Froschherz übt das Chinin noch seine Wirkung in Lösungen von 1 : 50000 aus. Wegen der stark hervortretenden Wirkungen auf die

[1]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **30**, 411 u. 448 (1892), ferner **32**, 321 (1893).

Elastizitätsverhältnisse des Herzmuskels ist eine Erhöhung seiner Leistungsfähigkeit nicht nachweisbar, umso deutlicher zeigt sich die Verminderung der Arbeitsleistung; ebenso ist Chinin auch im stande, Unregelmäßigkeiten in der Herztätigkeit zu beseitigen, aber auch hervorzurufen. Kleine Gaben des Alkaloides haben beim Menschen und Säugetiere Steigerung der Pulsfrequenz und des Blutdruckes, größere das Gegenteil zur Folge.

Von den Wirkungen auf das Nervensystem treten namentlich Gehirnerscheinungen in den Vordergrund, der Einfluß auf Körpertemperatur und Stoffwechsel ist sehr verwickelt, doch steht durch eine Anzahl von Untersuchungen unter anderen auch von Jansen[1]) fest, daß kleine Gaben die Körpertemperatur nicht sofort vermindern, sondern eine Steigerung derselben zur Folge haben, bei größeren Gaben zeigte sich Temperaturabnahme namentlich bei fiebernden Menschen. In dieser Wirkung wird jedoch das Chinin von den später zu besprechenden künstlichen Fiebermitteln übertroffen. Daß Chiningaben Stickstoffausscheidungen beinflussen und zwar namentlich kleinere Gaben im Sinne einer Vermehrung, ist durch Arbeiten von Unruh[2]), Oppenheim[3]), Irisawa[4]) bewiesen, in der Regel tritt aber eine bedeutende Verminderung namentlich bei großen Gaben ein, wie Kumagawa[5]) zeigte.

Die selbständige Wirkung des Chinins auf Temperatur und Stoffwechsel besteht in einer direkten Beeinflussung der elementaren Stellen des Stoffwechsels und in einer durch die Vermittlung gewisser Gehirngebiete folgenden Veränderung der Wärmeabgabe.

Experimentelle Beweise hierfür stammen von Binz[6]), der zeigte, daß Chinin die Säurebildung im Blut vor und nach der Gerinnung desselben verhindere und von A. Hoffmann[7]), der zeigte, daß es die Hippursäuresynthese in den Nieren hemme.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die im lebenden Organismus unter den Einwirkungen von Fermenten vor sich gehenden Spaltungen durch Oxydationen und Synthesen von Chinin beeinflußt werden. Seine größte Bedeutung hat das Chinin durch die Unterdrückung der Malaria, der es seinen Ruf verdankt, wobei es die Fieberanfälle unterdrückt, Stick-

[1]) Untersuchungen über den Einfluß des schwefelsauren Chinins auf die Körperwärme und den Stickstoffumsatz. Dissertation Dorpat 1872, daselbst auch Literatur.

[2]) Virch. Arch. **48**, 227, 1869.

[3]) Pflügers Arch. **23**, 475, 1880.

[4]) Arch. f. Anatomie u. Physiologie. Physiol. Abt. 1894, 203.

[5]) Virch. Arch. **113**, 134, 1888.

[6]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **1**, 18, 1873.

[7]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **7**, 223, 1877.

stoffausscheidungen und Wärmeabgabe jedoch erhöht. Seit Laveran 1890 eigenartige niedere Organismen im Blute Malariakranker entdeckte, ist einige Klarheit über die Ursachen dieser Wirksamkeit des Chinins vorhanden. Man stellt sich diese Mikroorganismen, allerdings ohne induktive Grundlagen, als die Ursachen der Malaria, die das Chinin tötet, vor, ein Vorgang, der sich nach einer Ansicht derart abspielt, daß vor allem die Sporen und die jüngsten Formen der Parasiten getötet werden, während andere meinen, daß das Chinin die Auswanderung der Parasiten aus den roten Blutkörperchen veranlasse, worauf sie dann im Serum zu Grunde gingen.

Bei der Behandlung der Malaria kommt es hauptsächlich darauf an, daß große Mengen Chinin schnell resorbiert werden, was aber die schwere Löslichkeit der meisten Salze verhindert, daher ist die Feststellung, daß verschiedene Stoffe, namentlich Antipyrin, die Löslichkeit erhöhen, von großer Bedeutung[1]).

Bei der Wichtigkeit des Chinins wird es nicht wundernehmen, daß man versuchte, die unangenehmen Eigenschaften desselben, vor allem seinen unangenehmen bitteren Geschmack, zu beseitigen. Trotz zahlreicher Versuche ist das Problem dennoch als ungelöst anzusehen; in die Praxis sind nur zwei Verbindungen gedrungen: das bereits erwähnte und offizinelle gerbsaure Chinin, das durch Fällung von Chininsalzlösungen mit Tannin dargestellt wird, und wegen seiner Unlöslichkeit geschmacklos ist, ebenso wie die zweite Verbindung, das Euchinin, aber den Nachteil hat, erst im Darme nur schwer in seine beiden Komponenten zu zerfallen. Das Euchinin, der Aethylkarbonsäureester des Chinins, wird durch Einwirkung von Chlorameisenäthylester auf Chinin dargestellt[2]). Dem in Weingeist gelösten Chinin wird die berechnete Menge Aetznatron und unter Kühlung und Schütteln der Ester zugesetzt, worauf das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt wird; es hat die Formel:

$$CO<\begin{matrix}O\,.\,C_2H_5\\ OC_{20}H_{23}N_2O.\end{matrix}$$

Antipyretika.

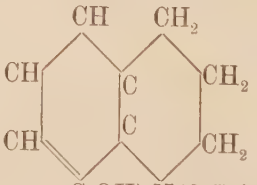
Die Gruppe der Antipyretika bedeutet ein Ruhmesblatt in den Annalen der Arzneimittelsynthese, denn hier wurden wie beim Anti-

[1]) Santesson, Skandinav. Arch. f. Physiol. 7, 385, 1897.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 91370.

pyrin und seinen Derivaten oder beim Phenacetin und den davon abgeleiteten Körpern Arzneimittel geschaffen, die nicht bloß Variationen bereits bekannter Formen vorstellten, sondern Repräsentanten neuer Gruppen, die zwar die Wirkung, die man von ihnen hauptsächlich erwartete, nicht zeigten, dafür aber desto verwendbarer auf anderen Gebieten waren. Der Gedanke, der zur Synthese aller dieser Mittel führte, war, ein dem Chinin als Fiebermittel und Spezifikum gegen die Malaria ebenbürtiges oder überlegenes Präparat zu schaffen, was aber bis heute noch nicht gelungen ist. Irrtümliche Anschauungen über die Struktur des Chinins und die darin enthaltenen Gruppen führten einerseits zur Verwendung von Chinolin und Chinolinderivaten und zur Darstellung des Antipyrins, das ja sein Entdecker Knorr anfänglich als ein Dimethyloxychinicin auffaßte, anderseits führte die Beobachtung, daß das Anilin $C_6H_5 . NH_2$ und seine Derivate stark entfiebernde Wirkungen äußern, zur Einführung von Acetanilid (Antifebrin) und Acetphenetidin (Phenacetin). Die Chinolindarstellung aus dem Steinkohlenteer stößt wegen der Schwierigkeit der Trennung von den Homologen auf Hindernisse. Hier griff die Skraupsche[1]) Synthese rettend ein, die durch Erhitzen von Glyzerin, konzentrierter Schwefelsäure, Nitrobenzol und Anilin zum Chinolin führt, wobei anscheinend das Anilin mit dem aus dem Glyzerin gebildeten Oxyaldehyd reagiert. Die Chinolinsynthese wurde von Knueppel[2]) derart modifiziert, daß er Arsensäure, Glyzerin und konzentrierte Schwefelsäure auf Anilin wirken ließ, wodurch bessere Ausbeuten und die gleichzeitige Verarbeitung größerer Mengen ermöglicht wurde. Von Chinolinderivaten seien genannt das Kairin, das Thallin und das Analgen, die alle heute wohl schon außer Gebrauch gesetzt sind, daher eine bloße Erwähnung genügen dürfte.

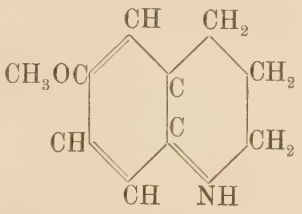
Kairin ist ein Tetrahydroäthyl (oder Methyl) α-Oxychinolin:



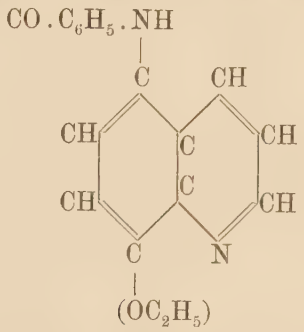
[1]) Amerik. Patent Nr. 241738.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 87334; Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 703.

Thallin[1]) ein Tetrahydrochinolinanisol.



Das Analgen[2]) (Benzanalgen) ein Orthoäthoxyana-monobenzoyl-aminochinolin



Alle in diese Gruppe gehörigen Körper äußern ihre Wirkung vornehmlich auf das Zentralnervensystem, namentlich auf die motorischen Funktionsgebiete des Mittelhirnes und des verlängerten Markes, die nach einer manchmal in Form von Konvulsionen sich äußernden Erregung gelähmt werden; hierbei sind am stärksten wirksam die Muttersubstanzen und zwar nach abnehmender Giftigkeit geordnet das Anilin, das p-Amidophenol, das Chinolin, das Phenylhydrazin. Durch alle dieser Gruppe angehörigen Stoffe wird leicht eine Temperaturherabsetzung erzielt, so daß bei fiebernden Kranken die Temperatur wieder auf das Normale gebracht werden kann, doch bedarf es in der Regel wiederholter Gaben, um eine dauernde Entfieberung zu erzielen. Der Temperaturabfall und das Wiederansteigen desselben kann glatt vor sich gehen, es können sich aber auch Schweißausbrüche, Schüttelfröste, Cyanose, Hautexantheme und Magenstörungen als Nebenerscheinungen zeigen.

Die Exantheme treten hauptsächlich nach Antipyrin ein, jedoch fast nur nach Gebrauch von Mengen zwischen 20 und 60 g, die gastrischen Störungen sind weit geringer als die bei Verwendung von Chinin zu sein pflegen. Gehirnsymptome werden nur in den seltensten Fällen beobachtet.

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 30426 u. 42781.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 69035.

Von großer Bedeutung ist die Beantwortung der Frage, wie bewirken diese Stoffe das Sinken der Temperatur? Es könnte dies geschehen, erstens durch Einschränkung der Wärmeproduktion, zweitens durch Erhöhung der Wärmeabgabe, oder aber auch durch gleichzeitiges Auftreten beider Veränderungen.

Das erste müßte geschehen durch Einwirkung auf die Stätten des Stoffwechsels und nachweisbar sein durch eine Aenderung in den Stickstoffausscheidungen. Die hierüber vorliegenden Versuche sind zur Zeit nicht im stande, ein vollständiges Bild über den Einfluß der Antipyretika auf die Stickstoffausscheidungen zu geben, doch kann angenommen werden, daß kleine Dosen die Ausscheidung erhöhen, größere dagegen vermindern.

Nach Versuchen von Kumagawa[1]) übte das Acetanilid erst in Gaben von 4 bis 6 g täglich einen Einfluß am Hunde aus, nachdem 2 bis 3 g-Dosen wirkungslos geblieben waren. 9 g Thallin in 4 Tagen einem Hunde von 36 kg Körpergewicht verabreicht, hatten eine Steigerung von 6 bis 26% zur Folge. Beim Antipyrin ließen sich Veränderungen bei Gaben von 51 g in 16 Tagen, also bei ungefähr 3 g-Dosen, nicht feststellen.

Umbach und Nencki[2]) fanden am gesunden Menschen nach Antipyringaben die Stickstoffausscheidungen um 10% vermindert. Engel und auch Rieß[3]) bei Typhuskranken ein Sinken um 15 bis 20%. Nach diesen Ergebnissen läßt sich daher kaum die Annahme, daß ein verminderter Eiweißzerfall im Organismus und die damit verbundene Abnahme der Wärmeproduktion die Ursache der Temperaturerniedrigung sei, aufrecht erhalten, hingegen ist die Erhöhung der Wärmeabgabe mit Sicherheit nachweisbar.

Werden gewisse Gehirnregionen, namentlich das Corpus striatum verletzt, so tritt bei so behandelten Tieren eine Steigerung der Körpertemperatur bis 42° auf, ohne daß sich andere Veränderungen beobachten lassen. Gottlieb[4]) brachte nun während des Maximums der durch den „Wärmestich" hervorgerufenen Temperatursteigerung 0,5 g Antipyrin subkutan zur Anwendung.

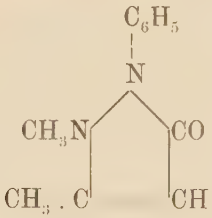
Innerhalb 1 bis 2 Stunden trat ein Sinken auf Normaltemperatur ein, nach 2 Stunden begann eine Steigerung, bis einschließlich nach 6 bis 8 Stunden die alte Höhe erreicht war.

[1]) Virch. Arch. **113**, 124 (1888).
[2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **21**, 161 (1886).
[3]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **22**, 127 (1886).
[4]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **26**, 419 (1890).

Da nun auch Morphium schon in Dosen, die noch nicht narkotisch wirken, die Folgen des Wärmestiches beseitigt, so kann man als sicher annehmen, daß es sich hier um eine beruhigende respektive lähmende Wirkung auf jene Nervengebiete handelt, deren Erregung die Temperatursteigerung zur Folge hat; es handelt sich hier um eine erhöhte Wärmeabgabe, wie klar aus Versuchen in Wärmekästen hervorgeht und die man aus dem Verhalten des Gefäßsystems erklären kann. Nach der Anwendung von Antipyreticis tritt nämlich eine experimentell nachweisbare Erweiterung der Hautgefäße ein, während die Spannung in den anderen Gefäßbezirken erhöht wird oder doch mindestens unverändert bleibt. Wenn also durch Antipyretika die Hautgefäße erweitert sind, so werden durch sie unter diesen Umständen größere Mengen des fieberwarmen Blutes getrieben und so die Abkühlung begünstigt.

Antipyrin.

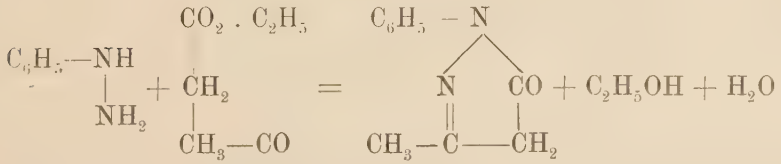
Das von Knorr [1]) im Jahre 1883 dargestellte Antipyrin $C_{11}H_{12}N_2O$, das der ganzen Gruppe den Namen gab, ist ein Phenyldimethylpyrazolon



Durch Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin entsteht unter Wasser und Alkoholabspaltung das Phenylmethylpyrazolon, das bei Druck und hoher Temperatur methyliert wird. Zunächst reagiert die Ketongruppe mit dem Hydrazinrest und es entsteht der Pyrazolonring

$$C_6H_5—NH—NH_2 + CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$$
$$= C_{10}H_{10}N_2O + H_2O + C_2H_5OH$$

oder



Phenylhydrazin Acetessigester Phenylmethylpyrazolon Alkohol Wasser

[1]) Ann. d. Chemie **238**, 137; Berl. Ber. **17**, 2037.

$$C_{10}H_{10}N_2O + CH_3J = C_{11}H_{12}N_2O + JH$$

Phenylmethylpyrazolon Jodmethyl Antipyrin Jodwasserstoff.

Das Verfahren wurde später dahin modifiziert, daß man vom Methylphenylhydrazin ausgehend direkt zum Antipyrin gelangte. Das Antipyrin, dessen Herstellung zuerst die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main[1]) besorgten, stellt kleine, farblose, bei 110° schmelzende Kristalle, die sich in weniger als 1 Teil kalten Wassers, ferner in 1 Teil Alkohol oder Chloroform und in 50 Teilen Aether lösen, dar. Seine wäßrige Lösung wird durch Natriumnitrit bei Gegenwart von Säure durch Bildung von Isonitrosoantipyrin grün gefärbt; durch Ferrichloridlösung entsteht Rotfärbung, die nach Zusatz von Schwefelsäure in Hellgelb umschlägt.

Die Entfieberung erfolgt durch Antipyrin langsam, was von großer Bedeutung ist, und ohne Schweißausbruch; an Nebenwirkungen zeigen sich, wenn auch nicht häufig, Erbrechen und juckende Exzeme. Angewandt wird es vor allem als Fiebermittel bei Typhus, Pneumonie etc. Als Antineuralgikum hat es gute Dienste geleistet, sich auch als Mittel gegen Gelenkrheumatismus und als Blutstillungsmittel bewährt.

An Verbindungen von Salzen sind zu nennen das Migränin, das Salipyrin und das Tussol. Bei der großen Bedeutung und den zahlreichen Anwendungsformen kann der unendlich große Umfang der Literatur, aus der wir einen Auszug folgen lassen, nicht wundernehmen.

Filehne, Antipyrin ein neues Antipyretikum, Zeitschr. f. klin. Med. Bd. VII, H. 6.
Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 549; **17**, 2037.
Ditmar, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1697.
Stolz, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 632.
Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 712.
Himmelbauer, Journ. f. prakt. Chemie (2) **54**, 187.
Kraft, Weiland, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2241.
Knorr, Ann. d. Chemie **293**, 9.
Kippenberger, Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chemie **35**, 674.
Schnyten, Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chemie **36**, 326.
Patein, Dufan, Bulletin de la société chemique (3) **15**, 847.
Erb, Aerztliche Mitteilungen aus Baden 1904, S. 105.
M. Reihlen, Ueber Antipyrin, Deutsches Arch. f. klin. Med. Bd. 38, H. 6.
C. Binz, Verhandlungen des XIV. Kongresses für innere Medizin.

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 26429, ferner eine große Anzahl anderer Patente zum Schutze vor Umgehung. Siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. I, pharmazeutische Produkte, wie Deutsches Reichspatent Nr. 33536, 40337 u. 42726.

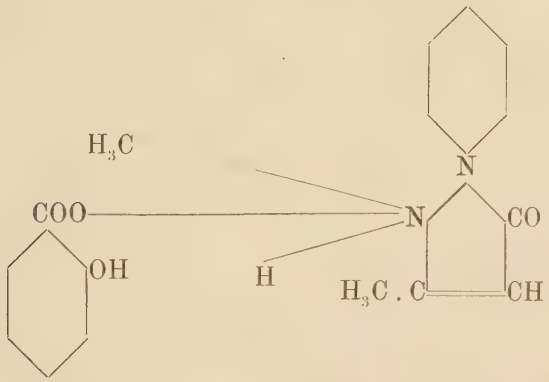
F. Fieux, Antipyrine et Lactation, Bull. Méd. 1897, Nr. 71.
Einhorn, Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 867.
Kraus, Therapie der Gegenwart, September 1900.
Guerin und Conov, Semaine médicale 80 ct. 1902.

Migränin.

Migränin stellt ein Gemenge von 85 Teilen Antipyrin, 9 Teilen Koffein und 6 Teilen Zitronensäure dar, soll die Wirkungen seiner Komponenten zeigen, also einerseits Fiebertemperatur erniedrigen, anderseits Herzaktion beeinflussen. Sein Hauptanwendungsgebiet gibt ja sein Name schon an, und soll es sich auch bei Kopfschmerzen[1]), verursacht durch Alkohol-, Nikotin- oder Morphiumvergiftung, bewähren.

Salipyrin

ist die Verbindung des Antipyrins mit der Salizylsäure und entspricht der Formel



Es wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen Salizylsäure und Antipyrin mit wenig Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol.

Es ist schwer wasserlöslich und wird als Spezifikum gegen Influenza und Rheumatismus gerühmt, die Dosen sind unverhältnismäßig große, die Einzelgabe 1 g, die Tagesdosis bis zu 6 g, die Wirkung des Präparates dürfte sich von der Wirkung des einfachen Gemenges der Komponenten kaum unterscheiden und so bedeutet es eigentlich

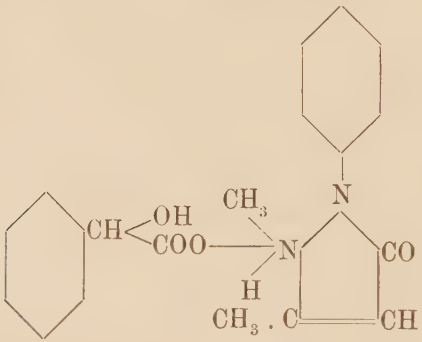
---

[1]) Dr. Overlach, Migränin als Mittel bei den schwersten Fällen von Migräne, Deutsche med. Wochenschr. 1893, Nr. 47.

nichts weiter als eine Verteuerung der Medikation[1]). Analog ist das Verhalten des acetylierten Salipyrins, des Acetopyrins.

Das Tussol,

oder das mandelsaure Antipyrin hat die Formel

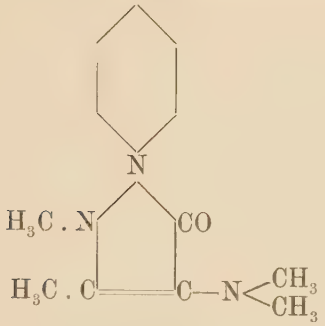


und wird analog dem Salipyrin aus Mandelsäure und Antipyrin gewonnen[2]), hat schwächere antipyretische Wirkung als das Antipyrin, zeigt narkotische Wirkungen und wirkt sedativ auf die Magennerven, so daß es bei Keuchhusten, gegen den es als Spezifikum empfohlen wird, das Erbrechen verhindert. Besondere Vorzüge vor der einfachen Mischung der Mandelsäure und des Antipyrins dürfte es außer der Verteuerung durch die notwendigen chemischen Manipulationen zu seiner Darstellung nicht haben. Erwähnung mögen noch finden das Hypnal (Chloralhydrat-Antipyrin), Ferripyrin (Eisenchlorid-Antipyrin) und die ganze Reihe der Verbindungen, die statt vom Phenylhydrazin, vom p-Tolylhydrazin ausgehen, das Tolypyrin, ein p-Tolyldimethylpyrazolon, die Chloralhydratverbindung Tolylhypnal, die Salizylsäureverbindung Tolysal (Akt.-Ges. Riedel, Berlin).

Pyramidon und seine Salze.

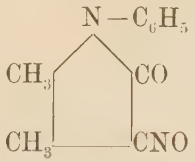
Unter allen den ungezählten Präparaten, die als Derivate oder Analoga des Antipyrins dargestellt wurden, ist ein einziges mit ihm in erfolgreiche Konkurrenz getreten, das Pyramidon[3]), das aus diesem Grunde eine etwas eingehendere Würdigung finden möge. Pyramidon ist ein Dimethylamidoantipyrin oder Phenyl-Dimethylamido-Pyrazolon und entspricht daher der Formel $C_{13}H_{17}N_3O$.

[1]) Liebreich, Therap. Monatsh. 1893, S. 180, 186.
[2]) Deutsches Reichspatent Anm. 7547.
[3]) Deutsches Reichspatent Nr. 90959 u. 97011.

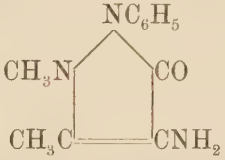


Das Antipyrin enthält in seinem Molekül die Gruppe NCH_3, eine Gruppe, die im Morphium und allen narkotisch wirkenden Alkaloiden vorhanden ist. Wenn es nun gelänge, diese Gruppe nochmals in das Molekül einzuführen, so müßte nach Voraussetzungen Filehnes ein Körper von erhöhter Wirksamkeit entstehen.

Pyramidon wird dargestellt, indem man auf Antipyrin in saurer Lösung Nitrit einwirken läßt, wobei Nitrosoantipyrin entsteht.



Dieses wird mit Zink und Salzsäure reduziert zu Amidoantipyrin.



Diese Verbindung läßt sich nur als Benzylidenverbindung abscheiden. Mit verdünnter Salzsäure bewirkt man nun die Zersetzung in Benzaldehyd und Amidoantipyrin. Der Benzaldehyd wird mit Aether entfernt, die salzsaure Lösung mit Halogenalkyl behandelt.

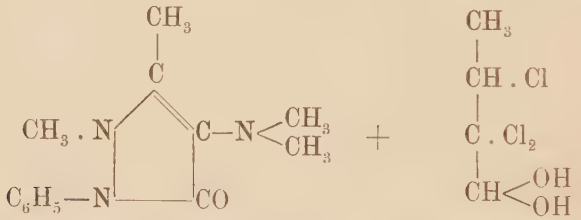
$$C_{11}H_{11}N_2O \cdot NH_2 + 2CH_3J = C_{11}H_{11}N_2O \cdot N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2HJ$$

Amidoantipyrin Jodmethyl Pyramidon Jodwasserstoff.

Das Pyramidon stellt kleine, glänzende, farblose Kristalle dar, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 106 bis 107 °. In kaltem Wasser löst es sich in 15 Teilen, leichter in warmen, das Lösungsoptimum ist bei 70 °, aus zum Sieden erhitzten wäßrigen Lösungen scheidet es sich

völlig ab. Leicht löslich ist es ferner in Alkohol und in Benzol. Saure Lösungen geben mit Nitrit versetzt eine vorübergehende, blauviolette Färbung. Im Prinzip ist die Wirkung des Pyramidons gleich der des Antipyrins, allein die Wirkung, die langsamer einsetzt und auch verklingt, ein Umstand, der ihm namentlich bei der Verwendung als Antipyretikum sehr zu gute kommt, ist ungefähr 4mal so groß als die des Antipyrins, wodurch schon mit kleinen Dosen (0,3 bis 0,5 g) der erwünschte Erfolg erzielt werden kann, und jede Belästigung des Magens oder Darmes ausgeschlossen erscheint.

Auch die Anwendungsformen sind denen bei Antipyrin entsprechend. An Verbindungen werden dargestellt das salizylsaure Pyramidon $C_{13}H_{17}N_3O \cdot C_7H_6O_3$ (S. P. 74°), das kampfersaure Pyramidon $C_{13}H_{17}N_3O \cdot C_{10}H_{16}O_4$ (S. P. 86°), das neutrale kampfersaure Pyramidon $(C_{13}H_{17}N_3O)_2C_{10}H_{16}O_4$ (S. P. 85°) und das Trigemin, eine (angebliche) Verbindung von Pyramidon und Butylchloralhydrat. $C_{17}H_{24}N_3O_3Cl_3$ (S. P. 85°).



Das salizylsaure Pyramidon vereinigt die Wirkungen seiner Komponenten, doch soll die Wirkung eine eigentümliche, durch gleichzeitige Darreichung von Salizylsäure und Pyramidon nicht zu erzielende sein. Die kampfersauren Salze vereinigen mit der antipyretischen Wirkung des Pyramidons die antihydrotische der Kampfersäure, doch findet nach Filehne eine Steigerung der Wirkung der Kampfersäure, eine Herabsetzung der Toxizität des Pyramidons statt. Die stärkere therapeutische Wirkung läßt sich vielleicht daraus erklären, daß die Verbindungen leichter löslich, daher auch leichter resorbierbar sind, als die reine Salizyl- resp. Kampfersäure. Dem Trigemin kommen spezifische Wirkungen auf den Nervus trigeminus, wie ja schon der Name anzeigt, zu, daher wird sich seiner die Zahnheilkunde mit Erfolg bemächtigen.

Filehne, Ueber das Pyramidon, ein Antipyrinderivat, Berl. klin. Wochenschrift 1896, Nr. 10.

Filehne, Das Pyramidon, Zeitschr. f. klin. Med. 1896, Bd. 32, H. 5 u. 6.

Jaffé, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2739; **35**, 2891.

Anilinderivate.

Der Beobachtung[1]), daß Anilin selbst, resp. das Acetanilid, antipyretische und antineuralgische Effekte hervorrufen könne, verdanken wir eine Unzahl Antipyretika, unter ihnen, neben den gewohnten Varianten, aber auch vielleicht die wertvollsten Mittel, die die Synthese geschaffen, so das Phenazetin, zu deren Darstellung richtige theoretische Ueberlegungen geführt haben.

Anilin allein zeigt, wie schon erwähnt, starke antipyretische Eigenschaften, doch tritt einer arzneilichen Verwendung die ungemeine Leichtigkeit, mit der es resorbiert wird, und die heftige zerstörende Wirkung, die es auf die roten Blutkörperchen ausübt, entgegen. Wenn man dagegen Amidwasserstoff durch Säureradikale ersetzt, so tritt Entgiftung der Base ein und zwar deshalb, weil die Base gegen den Organismus resistenter wird und im Körper nur allmählich die Base entsteht, der allein die Wirkung zuzuschreiben ist.

Daß nicht die NH_2-Gruppe die wirksame ist, geht bereits daraus hervor, daß ja auch, wenn schon in geringerem Maße, Phenole gleiche Wirkungen hervorrufen, ebenso die Salizylsäure und ihre Derivate, so daß die Fränkelsche[2]) Ansicht, die Wirkung sei eine Eigenschaft des Benzolringes und ähnlicher Ringe, wie des Chinolins, während die Seitengruppen nur die Reaktionsfähigkeit beeinflussen, aber nicht in Bezug auf die Antipyrese wirksam seien, viel für sich hat. Daß Ringe wie Naphthalin und Phenanthren nicht antipyretisch wirken, findet eine, wenn auch nicht ungezwungene Erklärung in der Annahme, daß die Benzolringe darin anders konstituiert seien, wobei man sich auf Ideen Bambergers und Bayers stützt.

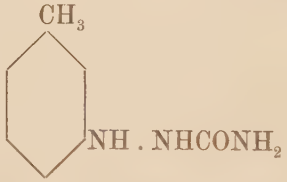
Das Antifebrin, $C_6H_5NHCOCH_3$.

wird durch längeres Erhitzen von Anilin mit Essigsäure dargestellt und das gewonnene Produkt aus Wasser auskristallisiert. Es stellt

[1]) Cahn u. Hepp, Zentralbl. f. klin. Med. 1886, Nr. 33; Berl. klin. Wochenschrift 1887, Nr. 1 u. 2.

[2]) Fränkel, Die Arzneimittelsynthese S. 172, Springer 1901.

rhombische Tafeln dar, die bei 114° schmelzen, sich in 194 Teilen Wasser von 15° und 18 Teilen siedenden Wassers lösen, ferner leicht von Alkohol, Aether und Chloroform gelöst werden. Unstreitig ist Antifebrin wegen der Billigkeit der Ausgangsmaterialien und der Leichtigkeit der Darstellung das billigste Antipyretikum, doch kommt bei seiner Anwendung immer die verheerende Wirkung auf die roten Blutkörperchen in Betracht. Daß man den Säurerest variieren kann und daß es an derartigen Variationen nicht fehlt, bedarf keiner weiteren Erwähnung, Vorteile hat man damit ebensowenig erreicht, wie durch die Darstellung von Toluidin- statt Anilinderivaten. Als entgiftetes Antifebrin will das in neuester Zeit von den Elberfelder Farbfabriken dargestellte Maretin aufgefaßt werden, daß ein Karbaminsäureamin-Tolylhydrazid ist.



Es ist als ein im Kern methyliertes Antifebrin aufzufassen, in dem die Acetylgruppe durch einen Harnstoffkomplex ersetzt ist.

Es sollen ihm namentlich die schädlichen Einflüsse auf die Blutbeschaffenheit vollständig fehlen, und außerdem soll es den Vorzug haben, die Temperatur nur allmählich zum Sinken zu bringen. Mit einem endgültigen Urteil wird man wohl noch warten müssen, bis eine größere Zahl klinischer Beobachtungen vorliegt. Die bereits vorhandenen seien hier genannt.

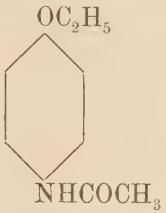
D. I. Baryancki, Berl. klin. Wochenschr. 1904, Nr. 23.
Litten, Deutsche med. Wochenschr. 1904, Nr. 26.
Dr. Kaupe, Deutsche med. Wochenschr. 1904, Nr. 27.
Dr. Elkan, Münch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 30.
Dr. G. Helmbrecht, Deutsche med. Wochenschr. 1904, Nr. 30.

Phenazetin.

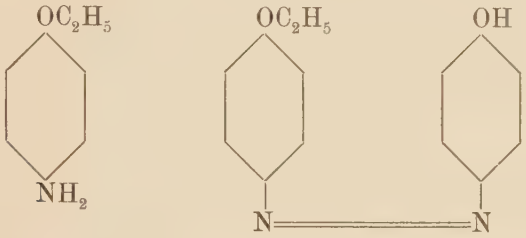
Nach den Untersuchungen Schmiedebergs[1]) wird das Anilin im Organismus dadurch entgiftet, daß es in der Parastellung oxydiert wird und p-Amidophenol daraus entsteht. Dieses führte dazu, vom p Amidophenol ausgehend, Antipyretika zu konstruieren, zur Darstellung des Phenazetins, dem besten Antipyretikum, das wir besitzen.

[1]) Arch. f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie 8, 1.

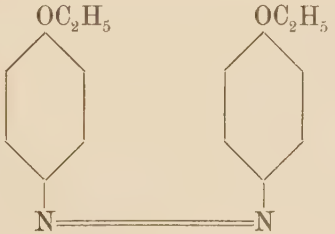
Das p-Amidophenol wirkt zwar schon weit weniger giftig als das Anilin, aber auch der Ersatz des Amidwasserstoffes genügte nicht, es mußte auch die Hydroxylgruppe verschlossen werden. Das Phenazetin stellt ein p-Amidophenol dar, in dem ein Amidwasserstoff durch den Essigsäurerest und der Hydroxylwasserstoff durch Aethyl ersetzt ist.



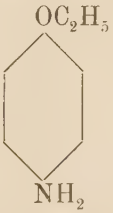
Es wird dargestellt, indem man Paraamidophenetol diazotiert und das Diazoprodukt mit Soda und Phenol behandelt; hierbei scheidet sich quantitativ Aethyldioxyazobenzol ab.



Durch Aethylieren erhält man daraus das symmetrische Diäthyldioxyazobenzol



Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhält man daraus 2 Moleküle Phenetidin und daraus durch Acetylieren Phenazetin. Es stellt



Phenetidin

farblose glänzende Kristalle dar, die den Schmelzpunkt 135° besitzen, im Wasser äußerst schwer, etwa in 1500 Teilen kalten und 80 Teilen siedenden Wassers löslich sind. Leichter löslich ist es in Alkohol. Die Zahl der Varianten ist hier natürlich unendlich groß, denn es können die Veränderungen nach 3 Seiten hin erfolgen, erstens kann statt des Amidophenols ein homologer Körper verwendet werden. Alle derartigen Körper hatten nur dann eine Berechtigung, wenn sie zu einem leichter löslichen und daher auch leichter resorbierbaren Produkt führten. Bedeutung erlangte hier nur das Laktylderivat, Laktophenin genannt[1]):

Es wird dargestellt durch Erhitzen von milchsaurem p-Phenetidin oder von p-Phenetidin mit Milchsäureanhydrid oder Milchsäureäthyläther; oder es wird auch die Base mit dem Chlor- oder Bromderivate einer α-Halogenpropionsäure behandelt, die gebildete Halogenpropionylbase in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat gekocht, wobei das Halogen austritt, und das Laktylderivat nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasser gefällt.

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH\,.\,CO\,.\,CHBr\,.\,CH_3} + C_2H_3O_2Na + H_2O =$$

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH\,.\,CO\,.\,CHOH\,.\,CH_3} + NaBr + C_2H_4O_2.$$

Das Laktophenin, das ein farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 118° darstellt, hat vor dem Phenazetin den Vorzug größerer Löslichkeit. Es ist in 500 Teilen Wasser von 15° und 55 Teilen siedenden Wassers löslich, die hypnotische Wirkung tritt klarer zu Tage als beim Phenazetin, dafür aber wird der Milchsäurerest leichter durch Salzsäure gespalten als der Acetylrest. Es soll namentlich bei Typhuserkrankungen wesentlich Dienste leisten.

An weiteren Phenetidinderivaten seien genannt:

Triphenin (Merck)

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NHCOCH_2CH_3},$$

also ein Phenazetin mit durch Propionyl ersetztem Acetyl (Merck).

[1]) Schmiedeberg, Ther. Monatsh. 1894, S. 442. Deutsches Reichspatent Nr. 70250, 90595. 81539, 85212.

Amygdophenin [1])

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH\,.\,CO\,.\,CH\,.\,OH\,.\,C_6H_5,\end{cases}$$

also Acetyl, vertreten durch Mandelsäurerest.

Das Citrophen [2]), für das angegeben wurde, es sei ein Triphenetidin der Zitronensäure

$$\begin{matrix}CH_2CO\\OHC\,.\,CO\\CH_2CO\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!(NHC_6H_4OC_2H_5)_3,$$

ist jedoch nur das zitronensaure Salz des Phenetidins.

Das Thermodin ist das Acetylprodukt des Aethoxyphenylurethans [3])

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\N\begin{cases}COOC_2H_5\\COCH_3,\end{cases}\end{cases}$$

das Phenokoll ein Amidophenacetin (Schering, Berlin):

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NHCOCH_2NH_2.\end{cases}$$

Hinsberg und Kast, Ueber die Wirkung des Acetphenetidins, Zentralbl. f. d. med. Wissensch. 1887, Nr. 9, S. 148.

v. Jaksch, Ueber die neuen Antipyretika und die Wirkung am Krankenbett, Wiener med. Presse 1888 Nr. 1 u. 2.

Puringruppe,

und die hierher gehörigen Diuretika.

Bevor wir an das Studium der Alkaloide und ihrer wichtigsten Vertreter schreiten, seien unsere Betrachtungen einer Körpergruppe zugewendet, deren Hauptvertreter zwar wie die Alkaloide aus dem Pflanzenreich stammen, sich aber chemisch alle von dem von Emil Fischer so glücklich aufgestellten Purinkern ableiten lassen und pharmakologisch neben einer auf Nerven und Muskeln anregenden Wirkung, vor allem als Diuretika charakterisiert sind.

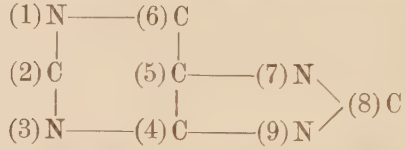
Die Pflanzen, die die hierher gehörenden Stoffe liefern, sind Welthandelsartikel, auf der ganzen Erde als Genußmittel geschätzt, vor allem Kaffee, Tee und Kakao, dann noch die Kolanüsse, der Paraguaytee und die Guarana. Sie alle verdanken ihrem Gehalt an Koffein resp. Theobromin ihre Wertschätzung.

[1]) Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

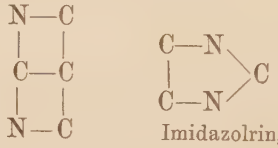
[2]) Dr. J. Roos in Frankfurt a. M.

[3]) Merck in Darmstadt.

Alle Körper dieser Gruppe lassen sich ableiten vom Purinkern [1])



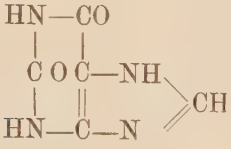
Er kann als aus zwei Kernen bestehend aufgefaßt werden, dem Aloxankern und dem Imidazolring:



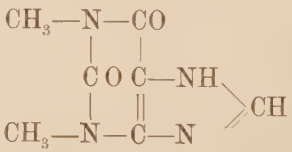
Aloxankern

Imidazolring.

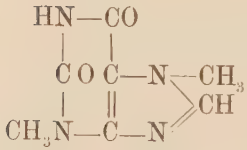
Ein 2-, 6-Dioxypurin ist das Xanthin, ein 1-, 3-Dimethylxanthin das Theophyllin (Theocin), ein 3-, 7-Dimethylxanthin, das Theobromin und ein 1-, 3-, 7-Trimethylxanthin das Koffein.



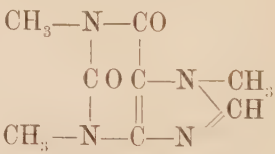
2-, 6-Dioxypurin
Xanthin



1-, 3-Dimethylxanthin
Theophyllin (Theocin).



3-, 7-Dimethylxanthin
Theobromin



1-, 3-, 7-Trimethylxanthin
Koffein.

Von den Körpern dieser Gruppe ist am besten untersucht das Koffein; seine Wirkungen mögen die der anderen Purinderivate charakterisieren. Diese Körper üben einen Einfluß, einerseits auf das Zentralnervensystem, auf das sie in verschiedenen Gebieten steigernd auf die Erregbarkeit wirken, anderseits erhöhen kleine Gaben die Leistungsfähigkeit der quergestreiften Muskeln, große versetzen sie in einen Zustand von Steifigkeit, der mit Wärme und Totenstarre identisch zu sein scheint. Von den Schülern Alexander Schmidts wurde gefunden, daß Frosch- und Säugetiermuskeln, welche unter der Einwirkung des

[1]) Emil Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 329; **31**, 2564; **32**, 493.

Koffeins totenstarr geworden waren, mehr Gerinnungsferment enthielten, als einfach erstarrte Muskeln [1]). Am Frosch haben Gaben unter 1 mg eine Erhöhung der bis zur Ermüdung geleisteten Arbeit [2]), ferner eine solche des Arbeitsmaximums der Einzelzuckung [3]), sowie auch der Erregbarkeit [4]) zur Folge, auch die absolute Kraft des Herzmuskels wird durch kleine Gaben vermehrt [5]). Der Blutdruck wird verändert einerseits durch die Verengung der Gefäße, die durch die Beeinflussung des Zentralnervensystems hervorgerufen wird, anderseits in der Art und Weise, daß zwar die Pulsfrequenz um 30 bis 50 % vermehrt erscheint, jedoch die in der Zeiteinheit durch die Gefäße gehende Blutmenge unverändert bleibt; nach größeren Gaben sinkt der Blutdruck. Am Menschen rufen Gaben von 0,5 bis 0,6 g rauschartige Zustände hervor, es zeigen sich Schwindel, Kopfschmerzen, Ohrensausen, Zittern, Unruhe, Schlaflosigkeit, Delirien und schließlich Schläfrigkeit.

Die diuretische Wirksamkeit führte man ursprünglich auf eine durch Koffein bedingte vermehrte Füllung der Arterien zurück, eine Annahme, die sich aber als irrtümlich erwies, denn die Vermehrung der Harnmenge trat auch dann ein, wenn von einer Regulierung der Herztätigkeit nicht die Rede sein konnte [6]). In diese Verhältnisse haben die Arbeiten von Schröder [7]) Klarheit gebracht. Wenn man die Harnmenge eines Kaninchens vor und nach der Verabreichung von Koffein untersucht, so findet man diese je nach Umständen verschieden, was seine Ursache in der Erregung der Gefäßnervenzentren hat, wodurch alle Gefäße, also auch die Nieren, verengt werden.

Wenn man aber den Nerveneinfluß auf die Nieren ausschließt, indem man sie durchschneidet, oder durch Chloralhydrat oder Paraldehyd verringert, so erscheint die Harnmenge regelmäßig vermehrt. Das Koffein wirkt auf die Epithelien der Harnkanälchen und erhöht ihre sekretorische Tätigkeit. Mikroskopisch ließ sich eine Verände-

---

[1]) Klemptner, Ueber die Wirkung des destillierten Wassers und des Koffeins auf die Muskeln, und über die Ursache der Muskelstarre, Diss. Dorpat 1883; Kügler, Ueber die Starre des Säugetiermuskels.

[2]) Kobert, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **15**, 22, 1887.

[3]) Dreser, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **27**, 50, 1890.

[4]) Paschkis und Pal, Med. Jahrb. d. Gesellsch. d. Wiener Aerzte 1886.

[5]) Dreser, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **24**, 221, 1887.

[6]) Bronner, Ueber die diuretische Verwendung des Koffeins, Dissertation. Straßburg.

[7]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **22**, 39, 1886; **24**, 85, 1887.

rung der Nierenepithelien nicht nachweisen, was aber noch nicht ausschließt, daß dadurch eventuell eine Entzündung derselben hervorgerufen werden kann.

Das Koffein,
$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$

stellt farblose, glänzende, biegsame Nadeln dar, die bei 230,5° schmelzen, aber schon bei ungefähr 100° zu verflüchtigen beginnen. Es löst sich in 80 Teilen Wasser mit schwach bitterem Geschmack auf, ferner erfordert es 7 Teile Chloroform, 33 Teile Alkohol zur Lösung. Die Löslichkeit wird durch Natriumbenzoat oder Salizylat derart verstärkt, daß es in 2 Teilen Wasser gelöst wird, weshalb auch das Koffeinnatriumbenzoat (47,9% Koffein) und das Koffeinnatriumsalizylat (45,45% Koffein), ebenso auch das Koffeinnatriumzitrat (47,5% Koffein) namentlich zu subkutanen Injektionen Anwendung finden.

Das Theobromin,
$C_7H_8N_4O_2$

stellt ein weißes mikrokristallinisches Pulver dar, das sich in Wasser nur sehr wenig löst, ebenso in Aether, hingegen etwas leichter in siedendem Chloroform. Beim Theobromin tritt die Nervenwirkung weit zurück gegen die Muskelwirkung, resp. die Wirkung als Diuretikum, daher hat es in diesem Falle den Vorrang vor dem Koffein, erschwerend für seine Verwendung ist jedoch seine ungeheure Schwerlöslichkeit in Wasser; es erfordert ein Teil Theobromin 1600 bis 1700 Teile kalten Wassers und ca. 140 Teile siedenden Wassers zur Lösung. Diesen Umstand hat man durch Versuche, ein leicht wasserlösliches Präparat darzustellen, zu beseitigen gesucht. Daraufhin wurde von der chemischen Fabrik Knoll & Co. das Diuretin dargestellt.

Diuretin,
$C_7H_7N_4O_2Na + C_6H_4(OH)COONa$

ist ein leicht in Wasser lösliches Doppelsalz des Theobrominnatriums mit Natriumsalizylat, wegen seiner leichten Resorptionsfähigkeit hat es sich von allen in diese Gruppe gehörigen Arzneistoffen am meisten eingeführt. Nach der österreichischen Pharmakopöe, in die es als Theobrominum natriosalicylicum aufgenommen wurde, wird es folgendermaßen dargestellt[1]): 1 Teil Natriumhydroxyd wird in 1 Teil

[1]) Additamenta ad Pharmacopoeae Austriacae editionem septimam 1900, S. 30.

destilliertem Wasser gelöst und 8 Teile konzentrierter Weingeist zugesetzt. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt und der ungelöste Rückstand zu Boden gesetzt hat, wird titrimetrisch der Gehalt an Lauge bestimmt und nun auf je 40 g NaOH 180 g Theobromin und 200 g destillierten Wassers zugesetzt und bis zur Lösung des Theobromins erwärmt, sodann 160 g Salizylnatrium in 150 g destillierten Wassers gelöst, zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das Präparat enthält ungefähr 50 % Theobromin, denen es seine Wirksamkeit verdankt.

Den gleichen Zwecken dient das

Uropherin (Merck),

$$Li \cdot C_7H_7N_4O_2 + Li \cdot C_7H_5O_2$$

oder

$$Li \cdot C_7H_7N_4O_2 + Li \cdot C_7H_5O_3,$$

es stellt das Lithiumdoppelsalz entweder der Benzoesäure oder der Salizylsäure dar und ist in 5 Teilen Wassers löslich. Es soll von den Patienten leichter vertragen werden als das Diuretin, mit dem es einen ungefähr gleichen Prozentsatz an Theobromin gemein hat.

Das Agurin (Farbenfabriken Elberfeld),

$$C_7H_7N_4O_2Na + CH_3COONa,$$

stellt die Vereinigung des Theobrominnatriums mit Natriumacetat dar, und macht für sich als Vorteile, erstens den höheren Gehalt an Theobromin, der sich auf 60 % beläuft, geltend, zweitens ist das essigsaure Natron an und für sich ein schwaches Diuretikum und wird im Organismus vollständig zu kohlensaurem Alkali verbrannt, Vorteile, deren sich die Salizylsäure nicht rühmen kann.

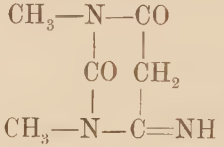
An das Theobromin schließen sich das Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin) und das Paraxanthin (1,7-Dimethylxanthin) an; von diesen soll den stärksten diuretischen Effekt das Theophyllin haben, doch konnte an eine medizinische Verwendung wegen des unerschwinglichen Preises nicht gedacht werden, bis 1902 die Elberfelder Farbwerke ein synthetisches Theophyllin als Theocin in den Handel brachten.

Das Theocin,

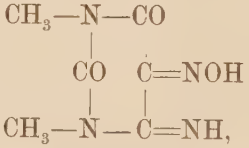
$C_7H_8N_4O_2$ oder das essigsaure Doppelsalz $C_7H_7N_4O_2Na + CH_3COONa$ + aqua, stellt ein weißes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkte

268° dar, das sich in 180 Teilen gewöhnlichen Wassers und in 85 Teilen solchen von 37°, also leichter als das Theobromin löst. Bedeutend leichter sind namentlich die Verbindungen löslich.

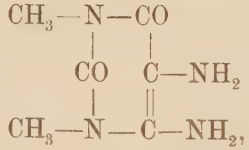
Als Ausgangsprodukte der Synthese dienen Cyanessigsäure und Dimethylharnstoff. Diese werden mit Hilfe von Phosphorchlorid kondensiert.



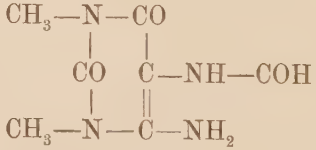
Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die Isonitrosoverbindung des Pyrimidins



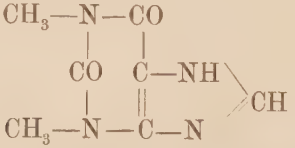
diese wird reduziert, es entsteht die Diamidoverbindung des Pyrimidins



durch Ameisensäure bildet sich die Formylverbindung (Deutsches Reichspatent Nr. 138444)



und durch Wasserabspaltung das Theocin.



Das Theocin vermehrt[1]), wie durch Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt wurde, nicht nur das Harnwasser in der Minute, sondern auch die Zahl der in der

[1]) Dreser, Physiologisches Korreferat über physiologische Albuminurie, gehalten in der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, Karlsbad 1905.

Zeiteinheit ausgeschiedenen Moleküle, was von großer Bedeutung ist, wenn man bedenkt, daß 1 g Salz das 100- bis 110fache seines Gewichtes an Wasser im Organismus zurückhält.

Nicht versagen kann ich es mir, zum Schlusse auf eine Arbeit O. Schmiedebergs, „Vergleichende Untersuchungen über die pharmakologischen Wirkungen einiger Purinderivate“ [1]), näher einzugehen. Das Purin selbst zeigte Steigerung der Gehirnerregbarkeit, erhöhte tetanische Reflexerregbarkeit, anfänglich hypnotische oder narkotische Wirkung, schließlich Lähmung. Am Frosch konnte, selbst an der empfindlichen Rana esculenta eine Muskelwirkung nicht beobachtet werden, allein es gelang unter dem Mikroskop den gleichen Einfluß auf lebende Muskelfasern festzustellen wie beim Koffein. Daraus folgt, daß die für Koffein und Theobromin charakteristische Kombination von Muskelwirkung mit dem Tetanus eine Funktion des Purinkernes ist.

Das 7-Methylpurin ist in Wasser leicht löslich und verursacht schwache Gehirnsymptome, dafür stärkere Muskelerscheinungen als die Grundsubstanz. Das Hypoxanthin oder 6-Oxypurin ist schwer löslich, zeigt fast nur Gehirnerscheinungen und kaum Andeutungen von Muskelwirkung, dementsprechend bringt es auch keinen Effekt bei der Arbeitsleistung der Muskeln zu stande [2]). Das 1,7-Dimethylhypoxanthin ist leicht löslich, wirkt ammoniakartig, die Muskelerscheinung bleibt im Hintergrunde. Das 8-Oxypurin bewirkt nur Muskelstarre, zeigt also beinahe das Spiegelbild der Wirkung des 6-Oxypurins. Das 7-, 9-Dimethyl, 8-Oxypurin ruft Muskelstarre und Tetanus hervor. Für das verschiedene Verhalten von 6- und 8-Oxypurin muß nicht die chemische Konstitution, sondern kann hier die Verschiedenheit der Resorbierbarkeit maßgebend sein. Wenn eine giftige Substanz im Organismus zur Wirkung gelangen soll, muß sie nicht nur in das Blut und in die Lymphe gelangen, sondern auch aus diesen in die Elementarorgane der Gewebe, z. B. die Nervenzellen und Muskelfasern aufgenommen werden. Dies tritt beispielsweise bei Alkaloiden, wie Morphium, Strychnin, fast augenblicklich ein, während eine Lösung von weinsaurem Zinnoxydnatrium erst in 4 bis 5 Tagen den Tod herbeiführt.

Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß das Hypoxanthin nur deshalb nicht auf die Muskeln wirkt, weil es in die lebenden Fasern des letzteren nicht

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2550.

[2]) Kobert, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **15**, 611.

oder wenigstens nicht in wirksamer Menge einzudringen vermag; das gleiche wäre dann vom 8-Oxypurin in Bezug auf die Nervenfasern anzunehmen, doch können nur eingehende Spezialuntersuchungen diese Frage definitiv entscheiden.

Die Untersuchungen des Xanthins des 2-, 6-Oxypurin[1]) ergaben die Gleichheit der Wirkung mit dem 8-Oxypurin, so daß hierbei die Stellung des O keine Rolle spielen kann. Die Untersuchung der alkylierten Xanthine ergaben das Resultat, daß alle bisher untersuchten Verbindungen ähnlich wie Koffein und Theobromin wirken, jedoch mit dem Unterschied, daß sie im Verhältnis zur Erregbarkeit steigernden Wirkung, insbesondere der tetanisierenden, die Muskeln stärker starr machen als das Koffein oder Theobromin. Das 3-Methylxanthin zeigt gesteigerte Empfindlichkeit, Schreireflex, Rückenkrümmung, allgemeine Lähmung, schwachen Tetanus, letzteren jedoch nicht immer, die Muskelwirkung ist sehr stark.

Das 7-Methylxanthin wirkt mehr lähmend auf das Zentralnervensystem als das 3-Methylxanthin, der Tetanus ist noch schwächer, bleibt noch öfters aus, die Muskelstarre ist noch ausgeprägter.

Das Desoxykoffein, 1-, 3-, 7-Trimethyl, 6-Dihydro-2-Oxypurin, ist reduziertes Koffein, hat die gleiche Wirkung wie dieses, doch tritt dieselbe wegen der leichten Löslichkeit rascher ein.

Die drei bekannten Dimethylxanthine, Theobromin (3, 7), Theophyllin (1, 3) und das Paraxanthin (1, 7), zeigen in der angeführten Reihenfolge eine Erhöhung der Muskelstarre, so daß beim Paraxanthin die tetanischen Erscheinungen kaum angedeutet sind. Vom Koffein, dem 1-, 3-, 7-Trimethylxanthin, weicht das 1-, 3-, 9-Trimethylxanthin erheblich ab, seine Wirkung ist eine geringe, die Muskelwirkung tritt stark zurück, das 8-Methylkoffein hingegen unterscheidet sich nur wenig vom Koffein, ebenso zeigt das Isokoffein 1-, 7-, 9-Trimethyl, 6-, 8-Dioxypurin nur einen geringeren Grad von Wirksamkeit gegenüber dem Koffein, das 7-, 9-Dimethyl, 6-, 8-Dioxypurin einen solchen gegenüber dem Theophyllin. Das 2-, 6-, 8-Trioxypurin der Harnsäure kann als unwirksam gelten.

Esterartige Bindung mit Kohlenwasserstoffen der Fettreihe zeigen, wie zu erwarten war, deutliche narkotische Wirkungen, so daß 8-Aethoxykoffein noch stärker wirkt als das 7-, 9-Dimethyl, 2-, 6-Diäthoxy-,

[1]) Filehne, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. 1886, 72; Baldi la Terapia Moderna Nr. 12, 1891; Paschkis Med. Jahrb. d. Gesell. d. Wiener Aerzte 1886, 611.

8-Oxypurin; das entsprechende 7-, 9-Dimethyl, 2-, 6-Dimethoxy-, 8-Oxypurin zeigt keine hypnotische Wirkung.

Die Wirkung als Diuretika geht, wie ja schon früher erwähnt, und aus den schon angeführten Gründen, mit der Muskelwirkung Hand in Hand. Was den Zusammenhang zwischen den Wirkungen und der Konstitution der Purinderivate betrifft, so hängen die Steigerungen der Gehirnerregbarkeit und des Tetanus von den stickstoffhaltigen Gruppen im Molekül jener Verbindungen ab, denn diese Wirkungen werden neben anderen Erregbarkeitssteigerungen des Zentralnervensystems auch von Ammoniak und seinen Salzen hervorgebracht. Ganz eigentümlich ist den Purinderivaten die charakteristische Muskelwirkung.

Für diese ist wohl die eigenartige Konstitution des Purinkernes als maßgebend anzusehen. Alle bisher bekannten pharmakologischen Tatsachen weisen darauf hin, daß die pharmakologische Wirksamkeit einer Substanz von der stereochemischen Konfiguration, die Art der pharmakologischen Wirkungen[1]) dagegen mehr von der chemischen Konstitution abhängen.

Alkaloide.

Das Studium dieser merkwürdigen Pflanzenstoffe, die schon in ganz kleinen Mengen oft Wunder zu wirken wissen, die oft in verschiedener Dosierung ganz verschiedene Effekte auszulösen im stande sind, die in der Hand des Kundigen, der sie weise zu gebrauchen weiß, ein Segen für die leidende Menschheit wurden, aber in unberufenen Händen auch schon vieles Unheil stifteten, gehört zu den anregendsten auf dem ganzen Gebiete unserer Betrachtungen. In einem jüngst aus Anlaß seiner Promotion sub auspiciis imp. an der Wiener Universität gehaltenen Vortrage führt Scheible[2]) aus: „Die Zahl der Pflanzen, die als heilkräftig galten, ist eine ungeheure. Schon früh hat sich das Bestreben gezeigt, den wirksamen Bestandteil der Pflanze

---

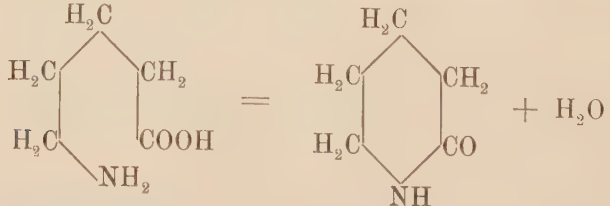
[1]) Die Pharmakologie ist die Wissenschaft, welche zur Erforschung gewisser Verhältnisse der Lebensvorgänge mit chemischen Agentien am lebenden Organismus physiologische Reaktionen ausführt. Die durch solche Reaktionen hervorgerufenen Veränderungen der normalen oder physiologischen Zustände oder Vorgänge im Organismus kann man zum Unterschiede von den physiologischen Wirkungen z. B. der Nahrungsstoffe als pharmakologische Wirkungen bezeichnen.

[2]) Die künstliche Darstellung der nützlichen Pflanzenstoffe. Vortrag gehalten vom Universitätsassistenten Dr. Rud. Scheible anläßlich seiner Promotion sub auspiciis imp. an der Wiener Universität. Pharmazeutische Post XXXVIII, 34 vom 21. August 1905.

zu isolieren. Dafür gab es hauptsächlich zwei Gründe: erstens weil der wechselnde Gehalt der Pflanze eine genaue Dosierung unmöglich machte und zweitens, weil die Stoffe, welche in den Heilpflanzen den eigentlichen wirksamen begleiten, häufig unerwünschte Nebenwirkungen auslösen."

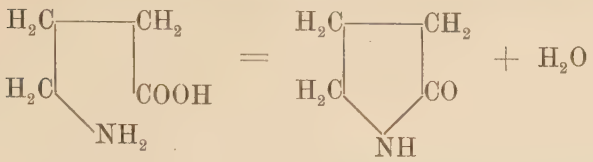
Die erste Aufgabe der Chemie war hier also die Reindarstellung des Pflanzenkörpers, eine Aufgabe, mit der Hand in Hand eine zweite ging, den Körper dadurch zu verbilligen, daß man die Nebenalkaloide in das Hauptalkaloid überzuführen suchte, oder auch das Nebenalkaloid selbst einer therapeutischen Verwendung zuführte. Dann kam das Verlangen nach der von der Pflanze unabhängigen Darstellung, nach der Synthese, und wenn diese nicht gelingen wollte, machte man sich daran, die wirksamen Gruppen dieses Molekularkomplexes zu studieren und mit Hilfe dieser Kenntnis Körper aufzubauen, die den ursprünglichen analoge Wirkungen hervorzurufen im stande wären. Und noch nach zwei Richtungen hin entfaltete sich die Tätigkeit des Chemikers: erstens versuchte man, gewisse den Alkaloiden anhaftende Eigenschaften durch chemische Veränderungen zu beseitigen, andererseits, und dies mit überaus großem Erfolge, durch Oeffnen oder Schließen von Seitenketten oder durch andere Veränderungen an denselben, den Wirkungscharakter des Alkaloides derart zu verändern, daß gewisse neue Eigenschaften, die gleichsam bis jetzt im Innern schliefen, in den Vordergrund traten, während die Eigenschaften, die bis nun als typisch angesehen wurden, in einen Schlummerzustand verfallen schienen.

Wichtig für die physiologische Wirksamkeit der Alkaloide erscheint vor allem die cyklische Struktur, und in der Tat lassen sich auch fast alle Pflanzenbasen vom Pyridin oder Chinolin ableiten, eine Ausnahme bildet hier nur die Cholingruppe. Die Bedeutung der Ringschließung[1]) erhellt sofort, wenn man bedenkt, daß beispielsweise Amidovaleriansäure oder Amidobuttersäure physiologisch unwirksam sind, während, wenn es durch Anhydridbildung zur Ringschließung gekommen ist, im Piperidon und Pyrrolidon Körper entstehen, die schon in schwachen Gaben toxische Effekte auslösen.



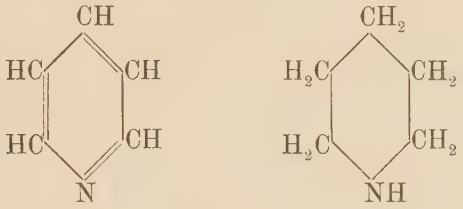
Aminovaleriansäure Piperidon

[1]) Sigm. Fränkel, Arzneimittelsynthese. Springer 1906, S. 302.



γ-Aminobuttersäure Pyrrolidon.

Während Pyridin, ebenso Chinolin, wenn auch nicht wirkungslos, so doch nur schwachwirkend sind, so zeigt sich beim Piperidin, ebenso beim Tetrahydrochinolin eine bedeutend erhöhte Giftigkeit:



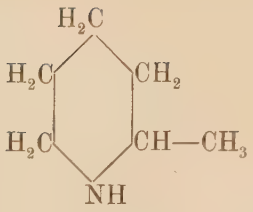
Pyridin Piperidin.

Die Hydrierung einer Base hat also eine Erhöhung der Wirksamkeit zur Folge, ja sie kann sogar eine völlige Umkehrung der physiologischen Reaktion zur Folge haben; so erniedrigt Pyridin den Blutdruck, während Piperidin ihn steigert. Weitere Beispiele für die Erhöhung der Wirksamkeit durch die erhöhte Wasserstoffanzahl wären[1])

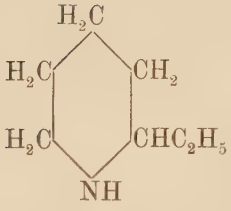
	Chinolin	C_9H_7N
gegen	Parvolin	$C_9H_{13}N$
	Kollidin	$C_8H_{11}N$
gegen	Coniin	$C_8H_{15}N$
	Dipyridin	$C_{10}H_{10}N_2$
gegen	Nikotin	$C_{10}H_{14}N_2$

Außer der Hydrierung sind aliphatische Seitenketten von steigerndem Einflusse auf die Wirksamkeit, doch tritt mit der Länge und Anzahl der Alkyle die Pyridinwirkung in den Hintergrund, während die Rauschwirkung der Alkylkomponente deutlicher wird. Mit dem Piperidin läßt sich z. B. eine Curarewirkung nicht erreichen, während das Pipekolin, ein von Methylpiperidin in der durch das Schema ersichtlichen Weise ableitbarer Körper, sie besitzt, desgleichen, jedoch bereits in viel kleineren Gaben das Aethylpiperidin und in noch kleinerer Dosis das Coniin.

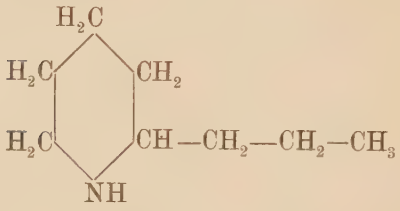
[1]) Fränkel, Arzneimittelsynthese S. 293.



α-Pipekolin

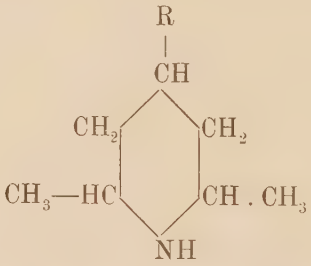


α-Aethylpiperidin



α-Coniin.

Die Giftigkeit von Piperidin zu Pipekolin zu Aethylpiperidin zu Coniin[1]) verhält sich wie 1:2:4:8, das heißt: steigt die Anzahl der Methylgruppen in arithmetischer Progression, so steigt die Giftigkeit in geometrischer. Ein gleiches Verhalten zeigen beispielsweise die Lupetidine, Homologe des Dimethylpiperidins,



doch zeigen sich in den höheren Gliedern Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit, die ihre Begründung in dem Ueberwiegen aliphatischer Radikale über das Piperidinradikal und die dadurch bedingte Veränderung in der Wirksamkeit findet. Von großer Bedeutung ist die Gegenwart von Alkylen am Stickstoff; so zeigen sich alle am Stickstoff methylierten Alkaloide wirksamer als die entsprechenden Norverbindungen; eine Ausnahmestellung nimmt hier das Kokain ein, bei welchem das Norkokain in gleichem oder verstärktem Maße anästhesierend wirkt, wie das Kokain.

In engen Beziehungen zur Gehirnwirkung steht das Vorhandensein offener Hydroxyle im Molekül. So zeigen nur die Alkaloide, die

[1]) Ehrlich, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 214.

offene Hydroxylgruppen enthalten, derartige Effekte und es kann beispielsweise die schlafmachende Wirkung des Morphiums durch Verschluß der Hydroxyle beseitigt werden.

Bei Alkaloiden mit einer freien Säuregruppe tritt durch Veresterung eine Verstärkung der Wirkung ein. So entstehen aus dem Benzoylecgonin durch Verbindung mit aliphatischen Alkoholen die Kokaine. Von eigentümlicher Bedeutung für die Alkaloide ist das Vorhandensein von Säureradikalen, meist der aromatischen Reihe angehörig, die immer Hydroxylwasserstoff vertreten, sie bedingen nicht ausschließlich die veränderte Wirksamkeit, aber entweder verschließen sie vorhandene Angriffs- und Verankerungspunkte und erschweren so dem Organismus den Angriff auf die Substanz, oder aber, was auch häufig der Fall sein kann, das Säureradikal bietet erst die Angriffsmöglichkeit. Das Akonitin möge das Gesagte illustrieren. Werden in das Molekül zwei neue Acetylgruppen eingeführt, so tritt zwar eine Schwächung der Wirkung ein, aber das charakteristische an ihr bleibt erhalten; wird hingegen die im Komplexe bereits vorhandene Acetylgruppe abgespalten, so entsteht daraus das Benzakonin.

$$\left[\begin{matrix} C_{20} & & H_{21} \\ & \text{oder} & \\ C_{19} & & H_{19}\,.\,O \end{matrix}\right] \begin{matrix} (OH)_3 \\ (OCH_3)_4 \\ (OCO\,.\,CH_3) \\ (O\,.\,COC_6H_5) \\ (N\,.\,CH_3) \end{matrix} \qquad \left[\begin{matrix} C_{20} & . & H_{21} \\ & \text{oder} & \\ C_{19} & & H_{19}\,.\,O \end{matrix}\right] \begin{matrix} (OH)_4 \\ (O\,.\,CH_3)_4 \\ (O\,.\,COC_6H_5) \\ (N\,.\,CH_3) \end{matrix}$$

Während das Akonitin eine Beschleunigung des Herzschlages hervorruft, bewirkt das Benzakonin eine Verlangsamung, die Giftigkeit des Akonitins ist verschwunden; wird jetzt noch die Benzoylgruppe abgespalten, so erhält man im Akonin einen Antagonisten des Akonitins.

$$\left[\begin{matrix} C_{20} & . & H_{21} \\ & \text{oder} & \\ C_{19} & & H_{19}\,.\,O \end{matrix}\right] \begin{matrix} (OH)_5 \\ (O\,.\,CH_3)_4 \\ (N\,.\,CH_3) \end{matrix}$$

Auf die schon eingangs erwähnten, sich nicht von Pyridin oder Chinolin ableitenden Körper, wie

$$\text{Cholin} \quad (CH_3)_3 \equiv N{<}\begin{matrix} CH_2\,.\,CH_2\,.\,OH \\ OH \end{matrix}$$

$$\text{Neurin} \quad (CH_3)_3 \equiv N{<}\begin{matrix} CH = CH_2 \\ OH \end{matrix}$$

$$\text{Muskarin} \quad (CH_3)_3 \equiv N{<}\begin{matrix} CH_2\,.\,CH(OH)_2 \\ OH \end{matrix}$$

die sich als aliphatische Ammoniumbasen auffassen lassen, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Die bekannten Pflanzenalkaloide im einzelnen ausführlich zu besprechen, gestattet der Raum nicht, nur die beiden bedeutendsten Vertreter, Kokain und Morphium, mögen ausführlicher behandelt werden. einige der wichtigsten seien hier dem Namen nach aufgeführt.

Das Curarin $C_{19}H_{24}N_2O$ stammt von Strychnos toxifera Benth. In freiem Zustand noch nicht dargestellt, bildet es den Hauptbestandteil des Curare, des Pfeilgiftes der Indianer vom Amazonenstrom und Orinoko. Es lähmt zuerst die Endigungen der motorischen Nerven in den quergestreiften Muskeln, — mit Ausnahme des Herzens, das, falls die Gabe nicht zu groß war, nicht angegriffen wird. — Der Tod erfolgt durch Lähmung der Atemmuskeln, weshalb bei curarisierten Tieren künstliche Atmung angewendet werden muß.

Strychnin ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) und Bruzin ($C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4$aqua) sind Bestandteile von Strychnos nux vomica, deren typische Wirkung in einer Steigerung der Reflexerregbarkeit jener Gebiete des Zentralnervensystems, die von den peripheren Sinnesnerven her beeinflußt werden, besteht; sie findet ihren Ausdruck im Tetanus. Außerdem wirken die beiden Stoffe curarinartig lähmend auf die Endigungen der motorischen Nerven.

Hydrastin ($C_{11}H_{11}NO_2$) ist im Extrakte aus dem Rhizom von Hydrastis canadensis enthalten, es verursacht Steigerung des Blutdruckes, die von einer Gefäßverengung abhängt, aus diesem Grunde nützt der Extrakt namentlich bei Gebärmutterblutungen.

Atropin ($C_{17}H_{23}NO_3$) ist ein Bestandteil der Tollkirsche, Atropa Belladonna, und findet Verwendung wegen seiner lähmenden Wirkung auf die Adaptions- und Akkommodationsapparate des Auges, ferner lähmt es die Hemmungsvorrichtung des Herzens, alle eigentlichen Drüsen, die motorischen Nervenelemente der glatten Muskelfasern: das eben erwähnte Muskarin erregt alle die Gebiete, die Atropin lähmt. In die gleiche Gruppe gehören: Belladonnin (Atropamin), das Skopolamin (Duboisin) und das von Ladenburg aus Phenylglykolsäure (Mandelsäure) und Tropin dargestellte Homatropin.

In eine Gruppe gehören

Nikotin ($C_{10}H_{14}N_2$); das Alkaloid der Tabakpflanze, und

Pilokarpin ($C_{11}H_{16}N_2O_2$) von Pilocarpus pennatifolius, einer Rutaceae Brasiliens; sie wirken analog dem Muskarin, jedoch ist für die Wirkung der Angriffspunkt auf die Hemmungsvorrichtung des Herzens ein anderer und folgt auf die Lähmung späterhin Erregung.

Während beim Nikotin eine Lähmung des Zentralnervensystems deutlicher hervortritt, zeigt das Pilokarpin eine erregende Wirkung auf die peripheren Organe, namentlich starke Sekretion der Schweiß- und Speicheldrüsen. Physostigmin ($C_{15}H_{21}N_3O_2$), neben anderen Alkaloiden in der Calarbohne, Faba calabarica, enthalten, zeichnet sich durch seine Wirkung auf die Muskeln bei fast gleichzeitiger Lähmung des Zentralnervensystems aus.

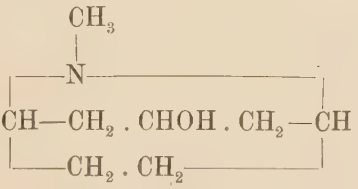
In der Augenheilkunde findet es Anwendung, da es den Sphincter iridis und den Tensor chorioideae zur Kontraktion bringt, also Pupillenverengung und Akkommodationskrampf hervorruft.

Das Emetin ($C_{30}H_{40}N_2O_5$) ist in der Radix Ipecacuanhae (Cephaelis Ipecacuanha) enthalten und gehört ebenso wie das

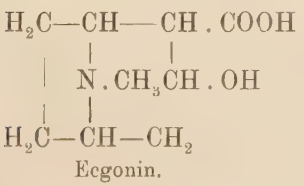
Apomorphin ($C_{12}H_{17}NO_2$), das aus dem Morphium unter der Einwirkung von Mineralsäure durch Wasserabspaltung entsteht, zu den Expektorantien.

Kokain und Lokalanästhetika.

Das Kokain ist einer derjenigen Arzneistoffe, denen man wirklich die Linderung großer Schmerzen zu danken hat, es ist außerdem ein mächtiges Exzitans, das als solches von den Ureinwohnern Amerikas schon früh erkannt wurde. Für die Medizin liegt aber seine größte Bedeutung auf dem Gebiete der Lokalanästhesie, das ihm durch die bahnbrechende Beobachtung Kollers eröffnet wurde. Behandelt man das Kokain mit Alkalien, so erhält man als Spaltungsprodukte Ecgonin, Methylalkohol und Benzoesäure. Das Ecgonin zeigt nahe Beziehungen zum Tropin.

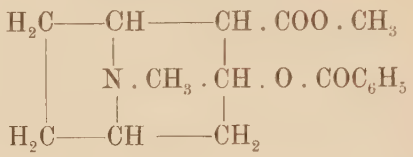


Tropin.



Ecgonin.

Tritt in das Hydroxyl der Benzoylrest und wird das Karboxyl durch Methylalkohol verestert, so resultiert das Kokain



Kokain.

Kokain ist das Hauptalkaloid von Erythroxylon coca, in dessen Blättern es sich vorfindet. Bei den nun folgenden Ausführungen über dasselbe dient eine Arbeit des Wiener Arztes Sigmund Freud, die er im Zentralblatt für die gesamte Therapie veröffentlichte (neu durchgesehener und vermehrter Separatabdruck, Wien 1885) als Grundlage:

Die Kokapflanze, Erythroxylon coca, ist ein 4 bis 6 Fuß hoher, unserem Schwarzdorn ähnlicher Strauch, der in Südamerika, insbesondere in Peru und Bolivia, in großem Umfange angebaut wird. Er gedeiht am besten in den warmen Tälern am Ostabhange der Anden, 5000 bis 6000 engl. Fuß über dem Meeresspiegel, in einem regenreichen, von Temperaturextremen freien Klima[1]. Die Blätter, welche etwa 10 Millionen Menschen als unentbehrliches Genußmittel dienen[2], sind eirund, 5 bis 6 cm lang, gestielt, ganzrandig, bereift, durch zwei besonders an der unteren Fläche hervortretende, linienförmige Falten ausgezeichnet, welche, Seitennerven gleichend, vom Blattgrunde bis in die Blattspitze im flachen Bogen den Mediannerven begleiten. Der Strauch trägt kleine weiße Blüten zu zwei und drei in seitlichen Büscheln und eiförmige rote Früchte. Er wird entweder durch Samen oder durch Stecklinge gepflanzt: die jungen Pflanzen werden nach einem Jahr versetzt und geben nach 18 Monaten die erste Blätterernte. Die Blätter werden als reif angesehen, wenn sie so steif geworden sind, daß ihre Stengel bei Berührung abbrechen.

Sie werden dann rasch an der Sonne oder mit Hilfe des Feuers getrocknet und für den Transport in Säcke (cestos) genäht. Ein Kokastrauch gibt unter günstigen Verhältnissen vier bis fünf Blätterernten jährlich und bleibt 30 bis 40 Jahre ertragsfähig. Bei der großen Produktion (angeblich 30 Millionen Pfund jährlich) sind die Kokablätter für jene Länder ein wichtiges Handels- und Steuerobjekt[3].

Der Indianer trägt auf seinen Wanderungen stets einen Beutel mit Kokablättern (Chusba genannt) mit sich und außerdem eine Flasche mit Pflanzenasche (Llicta)[4]. Aus den Blättern formt er im Munde einen Bissen (Acullico), durchbohrt denselben mehrmals mit einem in die Asche getauchten Stachel[5] und kaut

[1] O. R. Markham, Peruvian Barks, London 1880.

[2] Nach Bibras Schätzung: Die narkotischen Genußmittel 1855.

[3] Weddel, Voyage dans le Nord de la Bolivie, 1853.

[4] Mantegazza, Sulle virtù igieniche e medicinale della coca, Milano 1859.

[5] Scrivener, On the coca leaf and its uses in diet and medicine. Medical Times and Gazette, 1871.

ihn unter reichlicher Speichelabsonderung langsam durch. Drei bis vier Unzen Blätter täglich zu kauen, gilt nicht als Unmäßigkeit. Der Indianer beginnt nach Mantegazza in früher Jugend mit dem Gebrauch des Genußmittels, den er bis an sein Lebensende fortsetzt. Wenn er einen beschwerlichen Weg zu gehen hat, überhaupt, wenn eine größere Anforderung an seine Kräfte gestellt ist, vermehrt er die gewohnte Dosis.

Nach Martinus[1]) und Demarle[2]) wird durch die Alkalien der Pflanzenasche das Kokain, welches wahrscheinlich in Verbindung mit Gerbsäure enthalten ist, freigemacht.

Eine Fülle von Zeugnissen liegt dafür vor, daß die Indianer unter dem Einflusse der Koka ungewöhnliche Strapazen ertragen und schwere Arbeit leisten, ohne während derselben einer eigentlichen Nahrung zu bedürfen[3]).

In der „Reise der Fregatte Novara" sind Beispiele gesteigerter Leistungsfähigkeit durch Koka erzählt. Weddell[4]), v. Meyen[5]), Markham[6]) können diese Wirkung der Koka nur bestätigen, welche seit ihrem Bekanntwerden nicht aufgehört hat, das Erstaunen der Welt zu wecken.

Andere Berichte heben die Fähigkeit der Coqueros (Kokakauer) hervor, ohne Beschwerde einer längeren Nahrungsentziehung zu widerstehen. Nach Unanué[7]) konnten während der Hungersnot in der 1781 belagerten Stadt La Paz nur die Einwohner sich am Leben erhalten, welche Koka genossen. Nach Stewenson[8]) enthalten sich die Einwohner mehrerer Bezirke Perus oft tagelang mittels Koka aller Nahrung, ohne die Arbeit zu unterbrechen.

Poeppig hat zwar ein abschreckendes Bild von der physischen und intellektuellen Dekadenz entworfen, welche die unausbleibliche Folge des gewohnheitsmäßigen Kokagenusses sein soll, aber alle anderen Beobachter äußern sich dahin, daß mäßiger Kokagenuß eher der Gesundheit förderlich als schädlich ist, und daß die Coqueros ein hohes Alter erreichen[9]). Der unmäßige Kokagebrauch erzeugt allerdings auch nach Weddell und Mantegazza eine Kachexie, die sich körperlich in Verdauungsbeschwerden, Abmagerung u. dergl., geistig in ethischer Depravation und vollkommener Apathie gegen alles, was sich nicht auf den Genuß des Reizmittels bezieht, ausprägt. Diesem Zustande, welcher viel Aehnlichkeit mit dem Bilde des chronischen Alkoholismus und Morphinismus zeigt, erliegen mitunter auch Weiße. Es ist bemerkenswert, daß die Kokakachexie immer nur von der toxischen Wirkung der Koka bei maßlosem Genuß

---

[1]) Systema mat. med. brasil. 1843.

[2]) Essai sur la coca du Pérou. Thèse de Paris, 1862.

[3]) Vergl. Fronmüller, Koka und Kat. Prager Vierteljahrsschr. f. prakt. Heilkunde **79**, 1863.

[4]) loc. cit.

[5]) Reise um die Welt, 1835.

[6]) Travels in Peru and India, 1862.

[7]) Disertacion sobre el aspezto, cultivo, comercio y virtudes de la famosa planta del Peru nombrada Coca. Lima 1794.

[8]) Historical and deserintive narrative of twenty years residence in south Amerika, 1825.

[9]) Fronmüller, loc. cit.

und niemals von dem etwaigen Mißverhältnis zwischen Nahrungsaufnahme und Arbeitsleistung bei den Coqueros hergeleitet wird.

Die älteste Empfehlung der Koka ist nach Dowdeswell[1]) in einer Schrift des Dr. Monardes (Sevilla 1569) enthalten, welche 1596 in einer englischen Uebertragung erschien. Wie die späteren Mitteilungen des Jesuiten Padre Antonio Julian[2]) und des Arztes Pedro Crespo[3]), beide in Lima, rühmt sie die wunderbare Wirkung der Pflanze gegen Hunger und Ermüdung. Die beiden letzten Autoren setzen große Hoffnungen auf die Einführung der Koka in Europa. 1749 wurde die Pflanze nach Europa gebracht, von A. L. de Jussieu beschrieben und zum Genus Erythroxylon gestellt, dann von Lamarck als Erythroxylon coca in dessen Encyclopédie méthodique botanique 1786 aufgenommen. Berichte von Reisenden, wie Tschudi, Markham u. a., erbrachten den Beweis, daß die Wirkung der Kokablätter nicht auf die indianische Rasse beschränkt sei.

1859 veröffentlichte Paolo Mantegazza, der eine Reihe von Jahren in den Kokaländern Südamerikas gelebt hatte, seine Erfahrungen über die physiologische und therapeutische Wirkung der Kokablätter[4]) in beiden Hemisphären. Mantegazza ist ein begeisterter Lobredner der Kokablätter, für deren vielseitige therapeutische Verwendung er Belege in beigefügten Krankengeschichten erbrachte. Seine Mitteilung hat viel Aufmerksamkeit erregt, aber wenig Vertrauen gefunden.

Im Jahre 1859 brachte Dr. Scherzer von der Expedition der österreichischen Fregatte Novara Kokablätter nach Wien, von denen er einen Teil Prof. Wöhler zur Untersuchung übersandte.

Wöhlers Schüler Niemann[5]) stellte aus demselben ein Alkaloid Kokain dar; ein anderer Schüler Wöhlers, Lossen[6]), setzte nach Niemanns Tode die Untersuchung über die in den Kokablättern enthaltenen Körper fort.

Das Kokain (Niemanns) kristallisiert in großen farblosen, 4- bis 6seitigen Prismen des klinorhombischen Systems. Es schmeckt bitterlich, ruft an Schleimhäuten Anästhesie hervor. Es schmilzt bei 98°, ist schwer löslich im Wasser[7]), leicht löslich in Alkohol und Aether und verdünnten Säuren. Es gibt Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Benzoesäure.

---

[1]) The coca leaf. Lancet 1876.

[2]) Disertacion sobre Hayoò coca, Lima 1787.

[3]) Memoria sobre la coca, Lima 1793.

[4]) Sulle virtù igieniche e medicinali della Coca. Memoria onorata del Premio dell Acqua nel conorso di 1858, estratta dagli Annali Universali d. Medicina 1859. — Ein kurzes Referat in der Oesterr. Zeitschrift für praktische Heilkunde desselben Jahres.

[5]) Ann. d. Chemie u. Pharmazie **114**, und Vierteljahrsschr. f. praktische Pharmazie **9**.

[6]) Ann. d. Chemie u. Pharmazie **133**.

[7]) Ueber die Löslichkeit des Kokains im Wasser lauten die Angaben der Autoren sehr wenig übereinstimmend. Es sind offenbar verschiedene Präparate als „Kokain" in den Handel gekommen und zur Anwendung gebracht worden.

Methylalkohol und eine wenig studierte Base, das Ecgonin. Lossen stellte für das Kokain die Formel auf: $C_{17}H_{24}N_4$.

Das salzsaure und das essigsaure Salz eignen sich wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser besonders gut zur physiologischen und therapeutischen Anwendung [1]).

Außer dem Kokain sind in den Kokablättern gefunden worden: die Kokagerbsäure, ein eigentümliches Wachs, und eine flüchtige Base, das Hygrin, deren Geruch an Trimethylamin erinnert, und die Lossen als ein dickflüssiges, hellgelbes Oel erhielt.

Seit der Entdeckung des Kokains haben zahlreiche Beobachter die Wirkung der Koka auf Tiere sowie auf gesunde und kranke Menschen untersucht und sich dabei teils eines als Kokain bezeichneten Präparates, teils der Kokablätter in Infusion oder nach der Art der Indianer bedient. In Oesterreich hat Schroff senior die ersten Tierversuche angestellt (1862), andere Mitteilungen über die Koka rühren von Frankl (1860), Fronmüller (1863) und Neudörfer (1870) her. In Deutschland sind zu verzeichnen die therapeutische Empfehlung von Clemens (1867), die Tierversuche von v. Anrep (1880) und die Versuche von Aschenbrandt an erschöpften Soldaten (1883).

In England stellte die ersten Tierversuche A. Bennett (1874) an; Aufsehen erregten 1876 die Mitteilungen des greisen Präsidenten der British Medical Association, Sir Robert Christison; und als ein Korrespondent des „British Medical Journal" die Behauptung aufstellte, Mr. Weston, der durch seine Leistungen als Fußgänger die wissenschaftliche Welt Londons in Erstaunen setzte, kaue Kokablätter, war die Koka eine Zeitlang ein Gegenstand des allgemeinsten Interesses geworden. In demselben Jahre (1876) veröffentlichte Dowdeswell eine im physiologischen Laboratorium des University College ausgeführte, durchaus ergebnislose Experimentaluntersuchung, seit welcher die Koka in England keinen Untersucher gefunden zu haben scheint. Aus der französischen Literatur sind zu erwähnen: Rossier (1861), Demarle (1862), Gosses Monographie über Erythroxylon coca (1862), Reiß (1866), Lippmann, Etude sur la Coca du Pérou (1868), Moréno y Maiz (1868), der eine neue Darstellung des Kokains angab, Gazeau (1870), Collin (1877) und Marvaud in dem Buche „Les aliments d'épargne" (1874).

In Rußland haben Nikolsky, Dnini (1873), Tachanoff

[1]) Husemann und Hilger, Die Pflanzenstoffe etc., 1884. Girtler, Ueber Koka, Extraktum der Koka und Kokain, Wiener med. Wochenschr. 1862.

(1872) insbesondere die Wirkung des Kokains auf Tiere studiert; aus Nordamerika kamen in den letzten Jahren zahlreiche Berichte über glückliche therapeutische Verwendung der Kokapräparate, welche alle in der Detroit Therapeutic Gazette referiert worden sind.

Der Effekt der älteren unten hier angeführten Arbeiten war im ganzen der, eine große Enttäuschung und die Ueberzeugung wachzurufen, daß man Wirkungen, wie sie der Koka in Südamerika nachgerühmt werden, in Europa nicht erwarten dürfe. Untersuchungen wie die von Schroff, Fronmüller, Dowdeswell brachten negative oder doch nicht bemerkenswerte Ergebnisse.

Für diese Mißerfolge bietet sich mehr als eine Erklärung dar. Vor allem ist wohl die Qualität der verwendeten Präparate zu beschuldigen [1]). Mehrere Autoren sprechen selbst ihre Zweifel an der Güte ihrer Präparate aus, und insoferne sie den Berichten der Reisenden über die Wirkung der Koka noch Glauben schenken, nehmen sie an, daß dieselbe auf einen flüchtigen Bestandteil zurückzuführen sei. Sie berufen sich dabei auf die Angabe von Poeppig u. a., daß in Südamerika selbst Blätter, die längere Zeit aufbewahrt waren, als wertlos gelten.

Allein die Versuche, welche mit dem von Merck in Darmstadt bereiteten Kokain angestellt wurden, berechtigten zur Behauptung, daß das Kokain der eigentliche Träger der Kokawirkung ist, welche in Europa ebensogut wie in Südamerika hervorgerufen und diätetisch und therapeutisch verwertet werden kann.

Die eingehendsten Versuche über die Wirkung der Koka auf Tiere verdanken wir v. Anrep [2]). Vor ihm haben solche Versuche angestellt: Schroff sen. [3]), Moréno y Maiz [4]), Tachanoff [5]), Nikolsky [6]), Danini [7]), Al. Bennett [8]) und Ott [9]). Die Mehrzahl dieser Autoren haben das Alkaloid innerlich oder in subkutaner Einverleibung angewendet.

---

[1]) Der Gehalt der Kokablätter an Kokain schwankt nach Lossen zwischen 0,2 % und 0,02 %. 0,05 g Cocain. mur. scheint die für Menschen wirksame Dosis zu sein. Ein getrocknetes Kokainblatt wiegt nach Lippmann (Etude sur la coca du Pérou, Thèse de Strasbourg 1868) ein Dezigramm.

[2]) Ueber die physiologische Wirkung des Kokains. Pflügers Arch. **21**. 1880.

[3]) Vorläufige Mitteilungen über Kokain, Wochenblatt d. Gesellsch. d. Aerzte in Wien, 1862.

[4]) Recherch. chimiques et physiologiques sur l'Erythroxilon coca du Pérou. 1868.

[5]) Kokain und Diabetes 1872 (russisch).

[6]) Beitrag zur Kokainwirkung auf den Tierorganismus (russisch).

[7]) Ueber physiologische Wirkung und therapeutische Anwendung des Kokains, 1872 (russisch).

[8]) An experimental inquiry into the physiological action of Theine etc. Edinburgh Medical and Surgical Journal, 1874.

[9]) Coca and its alcaloid cocain. New York Medical Record, 1876.

Das allgemeinste Resultat dieser Untersuchungen ist, daß dem Kokain eine in kleineren Dosen reizende, in größeren Dosen lähmende Einwirkung auf das Nervensystem zukommt. Die lähmende Einwirkung macht sich bei Vergiftung kaltblütiger Tiere besonders bemerkbar, während bei warmblütigen die Erscheinungen der Reizung in den Vordergrund treten.

Mantegazza führt als gelegentliche Kokawirkung an: Flüchtige Erytheme, Vermehrung der Harnmenge, Trockenheit der Konjunktiva und der Nasenschleimhaut. Die Trockenheit der Mundschleimhaut und des Rachens ist ein konstantes und stundenlang anhaltendes Symptom. Die Wirkung auf die Pulsfrequenz wird von verschiedenen Beobachtern sehr verschieden dargestellt. Nach Mantegazza ruft Koka sehr bald bedeutende, bei höherer Dosis sich noch steigernde Vermehrung der Pulsfrequenz hervor, auch Collin[1]) sah Pulsbeschleunigung nach Koka, während Rossier[2]), Demarle[3]) und Marvaud der anfänglichen Beschleunigung eine länger anhaltende Verlangsamung folgen sahen. Christison bemerkte an sich, daß bei Kokagebrauch körperliche Arbeit eine geringere Pulsbeschleunigung machte als sonst; Reiß[4]) stellt jede Einwirkung auf die Pulsfrequenz in Abrede. Ich finde keine Schwierigkeit darin, diesen Mangel an Uebereinstimmung teils durch die Verschiedenheit der angewendeten Präparate (warmer Aufguß der Blätter, kalte Kokainlösung etc.) und der Applikation 6, teils durch verschiedene individuelle Reaktion zu erklären. Die letztere kommt, wie bereits Mantegazza mitteilt, überhaupt bei der Koka in hohem Grade in Betracht. Es soll Personen geben, die Koka überhaupt nicht vertragen.

Die physische Wirkung des Cocain. mur. in Dosen von 0,05 bis 0,1 g besteht in einer Aufheiterung und anhaltenden Euphorie, die sich von der normalen Euphorie des gesunden Menschen in gar nichts unterscheidet.

Es fehlt gänzlich das Alterationsgefühl, das die Aufheiterung durch Alkohol begleitet, es fehlt auch der für die Alkoholwirkung charakteristische Drang zur sofortigen Betätigung. Man fühlt eine Zunahme der Selbstbeherrschung, fühlt sich lebenskräftiger und arbeitsfähiger; aber wenn man arbeitet, vermißt man auch die durch Alkohol, Tee oder Kaffee hervorgerufene edle Exzitation, die Steigerung der geistigen Kräfte. Man ist eben einfach normal und hat bald Mühe, zu glauben, daß man unter irgendwelcher Einwirkung steht[5]). Aehnliche Wirkungen haben Clements[6]) und J. Collan[7]) an sich erfahren, letzterer während mehrstündiger Wanderungen über Schnee. Mason[8]) nennt Koka

---

[1]) De la coca et de ses véritables propriétés thérapeutiques. L'Union médicale, 1877.

[2]) Sur laction physiologique des feuilles de coca. Echo médical suisse 1861.

[3]) Essai sur la coca du Pérou. Thèse de Paris, 1862.

[4]) Note sur l'emploi de la coca. Bulletin de thérapeutique, 1866.

[5]) Siehe was Wilder (Detroit Therapeutic Gazette, Nov. 1882) von sich berichtet.

[6]) Erfahrungen über die therapeutische Verwendung der Kokablätter. Deutsche Klinik, 1867.

[7]) J. Collan, Finska lekaresellsk handl. XX., 1878, nach Schmidts Jahrbüchern 87, 1880.

[8]) Erythroxylon coca its physiological Effects etc. Boston Medical and Surgical Journal, 1882.

„an excellent thing for a long walk“ und Aschenbrandt[1]) hat unlängst berichtet, wie bayrische Soldaten die unter dem Einfluß von Strapazen und entkräftenden Krankheiten marode geworden waren, nach Kokaverabreichung im stande waren, die Uebungen und Märsche mitzumachen.

Die Wirkung des Kokains nach seiner Resorption erstreckt sich nachweislich nur auf das Zentralnervensystem, wobei die verschiedenen Funktionsgebiete des Mittelgehirnes und der Medulla oblongata gelähmt werden. Der Tod tritt durch Kollaps oder direkte Respirationslähmung ein. Der anästhesierenden, lähmenden Wirkung auf die Endungen der sensiblen Nerven verdankt das Kokain seine praktische Bedeutung, es läßt daher sich vor allem Klarheit über die Beziehungen, die zwischen diesen anästhesierenden Wirkungen des Kokains und seiner Struktur bestehen, verschaffen. Auf die einzelnen Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen, einzugehen, ist unmöglich, doch seien die Punkte angeführt, die wesentlich sind für das Zustandekommen einer Kokainwirkung[2]).

1. Das Ecgonin oder ein ihm chemisch sehr nahestehender Körper.

2. Der Eintritt eines aromatischen Restes, besonders der Benzoylgruppe, in das Hydroxyl und die Aetherifizierung einer etwa vorhandenen Karboxylgruppe.

3. Hat die Stellung und Bindung von Hydroxyl und Karboxyl Bedeutung.

Der hohe Preis und die ausgedehnte Verwendung des Kokains förderten einerseits das Bestreben nach einer Verbesserung der Ausbeute, anderseits nach einer Synthese analog wirkender Stoffe.

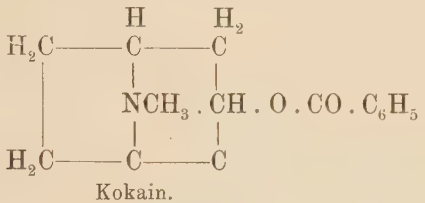
Die Ausbeute erhöhte man, indem man die Nebenalkaloide, die sich ebenfalls vom Ecgonin ableiten, zur Gewinnung des letzteren verwandte und dann synthetisch daraus das Kokain darstellte. Aus den mit Sodalösung durchfeuchteten Blättern werden die Basen mit Aether extrahiert, aus dem Aether mit Salzsäure wieder gewonnen und aus Alkohol das salzsaure Kokain umkristallisiert. In der Mutterlauge zersetzt man die Nebenalkaloide durch Kochen mit Salzsäure, filtriert von den abgeschiedenen organischen Säuren und erhält als Abdampfrückstand fast reines salzsaures Ecgonin, das nun durch Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Benzoylecgonin verwandelt wird[3]).

[1]) Die physiologische Wirkung und Bedeutung des Cocain. muriat. auf den menschlichen Organismus. Beobachtungen während der Herbstübungen des Jahres 1883 beim III. bayrischen Armeekorps. Deutsche med. Wochenschr. **12**. Dezember 1883.

[2]) Siehe Fränkel, Arzneimittelsynthese, S. 257.

[3]) Deutsches Reichspatent Nr. 47602.

Die Hoffnung, die engen Beziehungen zwischen Tropin und Ecgonin zu einer Synthese ausnützen zu können, wurde verwirklicht, als man in javanischen Kokablättern ein Alkaloid von ebenfalls anästhesierender Wirkung fand, das Tropakokain, einem Benzoylester des Pseudotropins.

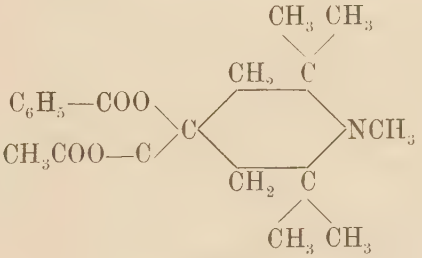


Kokain.

Das Pseudotropin ist isomer dem Tropin und wird durch Kochen von Tropin mit Natriumamylat gewonnen; wenn man Pseudotropin benzoyliert, so gelangt man zum synthetischen Tropakokain[1]).

Auf Grundlage rein theoretischer Betrachtungen über das Ecgonin gelangt man zur Synthese eines neuen Körpers, des Eukains.

Durch Einwirkung von ein Mol Ammoniak auf drei Mol Aceton bildet sich Triacetonamin, welches durch Blausäure in Triacetonamincyanhydrin übergeführt wird. Die durch Verseifung erhaltene Triacetonalkaminkarbonsäure wird durch Benzoylieren und Methylieren in n-Methylbenzoyltetramethyl-γ-oxypiperidinkarbonsäuremethylester, d. i. Eukain, verwandelt.

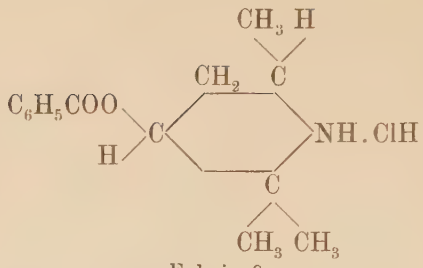


Eukain.

Das Eukain hat vor dem Kokain den Vorzug, sterilisierbar zu sein, dafür aber tritt die Anästhesie langsamer ein und verursacht auf den Schleimhäuten ein Brennen. Um diese Nachteile zu beseitigen, wurde als Eukain das salzsaure Salz des Benzoyl-Vinyl-Diacetonalkamins in den Handel gebracht[2]), doch wird ihm wegen seiner gefäßerweiternden Eigenschaft die Schuld an Nachblutungen gegeben, auch Schmerzhaftigkeit bei Injektionen nachgesagt.

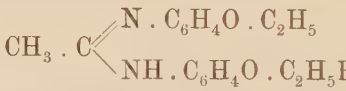
[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 88 270.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 90 069.



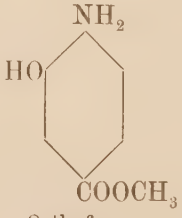
Eukain β.

Außer den Körpern, die mit dem Kokain direkt in Beziehungen stehen, kommt noch einer ganzen Anzahl anderer anästhesierende Kraft zu; so hat sich aus einer ganzen Anzahl von Täuber dargestellter Körper Holokain als salzsaures Salz in mancher Art bewährt. Es ist p-Diäthoxiäthenyldiphenylaminhydrochlorat[1]).



Dargestellt wird es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von p-Phenetidinsulfat und Phenacetin. Man erhält so das schwefelsaure Salz, durch Natronlauge wird sodann das freie Holokain gefällt, aus Alkohol umkristallisiert und in heißer Salzsäure gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich dann als kristallinisches Pulver das salzsaure Holokain ab. Die Anästhesie soll schneller eintreten als bei Kokain, das Epithel der Cornea nicht austrocknen, die Pupillen erweitert und die Zirkulation im Innern des Auges nicht beeinflußt werden. Es wirkt antiseptisch und ist sterilisierbar.

Von Einhorn und Heinz, welche fanden, daß die aromatischen Amidoxybenzoesäureester anästhesierend wirken, wurde eine große Gruppe derartiger Körper dargestellt, von welchen unter dem Namen Orthoform[2]) sich der p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylester in die Praxis Eingang verschaffte.

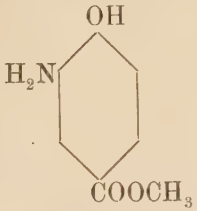


Orthoform.

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 79868, 80568.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 97373.

Der hohe Preis des Orthoform veranlaßte die Erfinder, als „Orthoform neu“ den m-Amido-p-oxybenzoesäuremethylester in Verkehr zu bringen.



Orthoform neu.

Es wird dargestellt, indem man p-Oxybenzoesäuremethylester nitriert und den Nitrokörpern reduziert[1]).

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_3\end{cases} + HNO_3 = C_6H_3\begin{cases}OH\\NO_2\\COOCH_3\end{cases} + H_2O,$$

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\NO_2\\COOCH_3\end{cases} + 6H = C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\\COOCH_3\end{cases} + 2H_2O$$

Orthoform wirkt, da es unlöslich ist, nur bei direkter Berührung der sensiblen Nervenapparate, kann daher nur auf Wundflächen mit Erfolg angewandt werden. Es ist ungiftig, doch wurden in einzelnen Fällen störende Reizwirkungen beobachtet, die sich wohl durch das Hydroxyl, das dem Molekül einen sauren Charakter gibt, erklären lassen, da das alkalische Gewebe die saure Reaktion nicht verträgt.

Die Reizwirkung, die auf den Phenolcharakter des Orthoforms sich zurückführen läßt, ist vermieden beim Anästhesin, dem p-Amidobenzoesäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\ (4)\\COO\,.\,C_2H_5\ (1).\end{cases}$$

Er wird durch Reduktion des p-Nitrobenzoesäureäthylester dargestellt, besitzt die gleiche anästhesierende Wirkung wie Orthoform, ist völlig ungiftig, zeigt keinerlei Reizerscheinungen und kann daher auf die zartesten Gewebe gebracht werden. Er ist im Wasser fast unlöslich, schwer nur in fetten Oelen, schon längeres Kochen mit Wasser spaltet den Ester, Lösungen in Oelen sind dagegen sterilisierbar.

Aus dem Bestreben, die Eigenschaften des Orthoform auf einen leicht löslichen und nicht reizenden Körper zu übertragen, der namentlich für subkutane Zwecke Verwendung finden sollte, ist eine Gruppe hervorgegangen, welcher der allgemeine Formelausdruck

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 97334.

$$\text{Aromat. Radikal}\begin{cases}\text{NH . CO . CH}_2\text{NX}_2\\ \text{COO}\end{cases}\quad\text{Alkyl}$$

entspricht. Man erhält sie, wenn man auf Amido- oder Amidooxykarbonsäureester nacheinander Chloracetylchlorid und dann Amine einwirken läßt. Aus dieser Gruppe wurde als Nirvanin, der Diäthylglykokoll-m-amido-o-oxybenzoesäuremethylester, in den Handel gebracht.

Er ist zwar leicht löslich, seine Anästhesie aber nur schwach, er ist in der Augenheilkunde nicht verwendbar, weil er das Auge reizt, seine Injektion macht Schmerzen.

In der letzten Zeit wurde als Anästhetikum das Chlorhydrat des Benzoyläthyldimethylaminopropanols

$$CH_3 . C(C_2H_5)(O . CO . C_6H_5) . CH_2 . N(CH_3)_2 . HCl$$

unter dem Namen Stovain in den Verkehr gesetzt. Es wird durch Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Dimethylaminoaceton und Benzoylierung des Reaktionsproduktes erhalten.

Es stellt den sich am besten bewährenden Vertreter einer von dem Franzosen Fourneau hergestellten Gruppe dar und soll sich nach den bisher vorliegenden Berichten bewährt haben. Wie im Kokain, ist auch das Benzoesäureradikal vorhanden, der Stickstoff trägt statt einer Methylgruppe deren zwei, auffallend ist ferner das Fehlen jeder zyklischen Struktur.

Fourneau, Academie des Sciences, Fevrier 1904.

Sonnenburg, Rückenmarksanästhesie mittels Stovain. Deutsche med. Wochenschr. 1900, Nr. 9. Apotheker-Zeitung **20**, 174.

Von Einhorn ist das Chlorhydrat des p-Amidobenzoyldiäthylaminoäthenols $H_2N . C_6H_4 . COO . C_2H_4N(C_2H_5)_2HCl$ dargestellt und als Novocain bezeichnet worden; es soll sich durch eine zwar kurze aber reizlose Anästhesie auszeichnen[1]). Alypin, von Impens und Hofmann dargestellt, ist das salzsaure Benzoyltetramethyldiaminoäthyldimethylkarbinol[2]). Erwähnenswert ist ferner, daß Lüders aus der indischen Pflanze Gasu Basu ein Anästhetikum isolierte, das er Nervocidin benannte; es soll sich in der Augenheilkunde nicht, dafür aber in der Zahnheilkunde bewährt haben[3]).

Die Lokalanästhesie hat in der letzten Zeit im Nebennierenextrakt, das unter verschiedenen Namen, wie Adrenalin, Suprarenin, Epirenan etc. in den Handel kommt, einen wackeren Bundesgenossen

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 1905, Nr. 42 (Höchst).

[2]) Deutsche med. Wochenschr. 1905, Nr. 29 (Elberfeld).

[3]) Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 37.

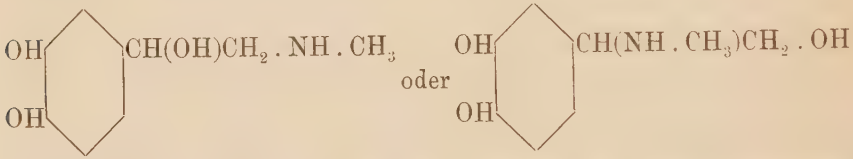
erhalten, der das Gebiet, das mit dem Anästhetikum (vor allem kommt natürlich Kokain in Betracht) blutleer macht, dadurch die Wirksamkeit des letzteren bedeutend erhöht. Das Operationsfeld ist blutleer und gefühllos. Die Beziehung zwischen beiden hat Dr. H. Braun in der Berliner Klinik, Heft 187 (Kokain und Adrenalin) klargelegt. Das Adrenalin ist die von Takamine und Aldrich anscheinend rein in kristallinischer Form als ein basischer, mit Säuren Salze bildender Körper dargestellte wirksame Substanz der Nebennieren. Es ist zuerst von Pellacani (1879) bemerkt worden, daß die Nebennieren von Warmblütern eine toxische Substanz enthalten, die sehr intensive pharmakologische Wirkungen entfaltet, wenn sie Tieren oder dem Menschen in irgend einer Form einverleibt wird. Die auffallendste Wirkung des Nebennierensaftes oder -extraktes besteht in einer vorübergehenden Steigerung des Blutdruckes; unglaublich kleine Dosen (nach Moore und Puriton beim Hund pro Kilo 0,000000245 bis 0,000024 g eines Extraktes, also einer sehr verdünnten Adrenalinlösung) genügen, um sie hervorzurufen. Sie ist in der Hauptsache bedingt durch eine Kontraktion der Blutgefäße, welche nicht auf zentralem Wege, durch Erregung des Vasomotorenzentrums zu stande kommt, sondern peripheren Ursprungs, die Folge einer direkten Einwirkung des Adrenalins auf die kontraktilen Elemente der Gefäßwand ist. Daher kontrahieren sich die Blutgefäße besonders stark bei örtlicher Anwendung des Mittels, am Ort der Applikation. Die Augenärzte Bates, Dor, Darier und Königstein (1896) haben zuerst die Beobachtung gemacht, daß bei Einträufelung von Nebennierenextrakt in den Konjunktivalsack die Gefäße der Bindehaut sich zusammenziehen und die Schleimhaut blutleer wird. An anderen Schleimhäuten wurde dasselbe Verhalten festgestellt und Velich (1897) sah, daß unter der örtlichen Einwirkung von Nebennierenextrakt granulierende Wundflächen bei Menschen und Tieren, ferner die durch Ekzem oder Verbrennung lädierte Haut anämisch wurden.

Es zeigte sich, daß der Zusatz sehr kleiner Mengen von Adrenalin die örtlich anästhesierende Fähigkeit von Kokainlösungen enorm steigert, derart, daß verdünnte Kokainlösungen nun stärker wirkten, wie konzentrierte Lösungen ohne den Zusatz, Gewebe, in welche sie injiziert wurden, weit über das Gebiet der direkten Infiltration gefühllos machten und die Leistungsfähigkeit von Nervenstämmen, bei gemischten Nerven auch diejenige der gegen Kokain viel weniger empfindlichen motorischen Bahnen, unterbrachen. Gleichzeitig wird die Dauer der Kokainanästhesie meist auf Stunden verlängert.

Andere Mittel, wie Eukain, werden durch Adrenalin in ähnlicher Weise beeinflußt, keines jedoch vermag so intensive örtliche Wirkungen hervorzubringen, wie Kokain-Adrenalinmischungen. Tropakokain ist zur Kombination mit Adrenalin nicht geeignet, weil es dessen charakteristische Eigenschaft fast ganz aufhebt.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Ursache des Einflusses des Adrenalin und der adrenalinhaltigen Nebennierenextrakte auf die örtliche Wirkung lokaler Anästhetika dieselbe ist, welche auch bei Abschnürung der Extremitäten und Abkühlung der Gewebe eine Steigerung der örtlich anästhesierenden Potenz dieser Mittel bedingt: die Herabsetzung der Vitalität der Gewebe durch das dieselbe vorübergehend fast völlig blutleer machende Adrenalin und die damit verbundene Verzögerung der Resorption des Mittels[1]).

Von S. Fränkel[2]) wurde die in den Nebennieren enthaltene Substanz als Sphygmogenin beschrieben und sind zur Zeit nach Arbeiten von Abel, Takamine, Fürth, Jowett und Pauly folgende zwei Formeln möglich:



Seine Synthese ist von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden, jedoch noch nicht geglückt. Körper, welche der angenommenen Struktur entsprechen, haben sowohl Stolz[3]) als auch Dakin[4]) dargestellt, doch sind diese dem Adrenalin nicht vollkommen identisch.

Morphium und seine Derivate.

Das Morphium, das Hauptalkaloid des Opiums, feiert gerade das 100jährige Jubiläum seiner Entdeckung durch Serthürner; es ist in Opium neben einer großen Anzahl anderer Alkaloide enthalten und zeichnet sich durch seine Beeinflussung der Großhirnfunktionen aus, wodurch es Schmerzstillung, Narkose bewirkt; die Lähmung geht auf die willkürlichen und vom schmerzerregenden Reiz abhängigen reflek-

[1]) Peters, Brit. med. Journ. of dental science, März 1902. Minter, Adrenalin and Cocain. Med. News 1902. Laewen, Die örtliche Anästhesie bei Zahnextraktionen mit besonderer Berücksichtigung der Kokain-Adrenalingemische. Arch. f. klin. Chir. **72**, H. 2.

[2]) Wiener med. Blätter 1895.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4149.

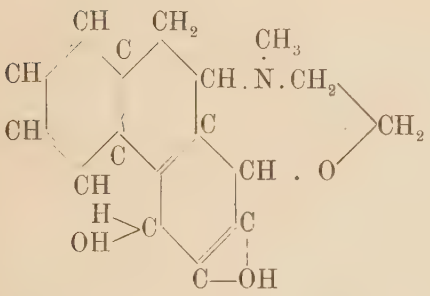
[4]) Journ. americ. Soc. **27**, 1049.

torischen Bewegungen über, schließlich kann sich auch wie beim Strychnin eine Steigerung der Reflexempfindlichkeit und Tetanus zeigen.

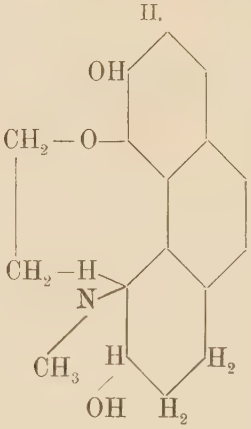
Vongerichten und Schrötter[1]) haben bei der Destillation von Morphium mit Zinkstaub Phenantren erhalten, auf Grundlage dieser Beobachtungen stellte Knorr[2]) seine Morphinformel auf.

Zur Zeit ist die Frage nach der Konstitution des Morphins noch nicht abgeschlossen. Den Knorrschen Formeln steht die Pschorrsche[3]) Pyridinformel gegenüber, durch Arbeiten von M. Freund[4]) wurde die Annahme eines Oxazinringes, wie ihn auch die zweite Knorrsche[5]) Formel enthielt, unhaltbar:

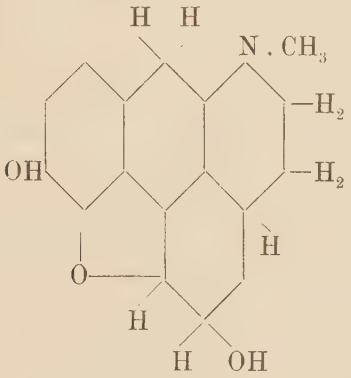
I.



II.



Knorrsche Formeln.



Pschorrsche Pyridinformel.

[1]) Annal. d. Chem. **210**, 396.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 747 (1899).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4382 (1902).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3236 (1905) u. Chem. Ztg. **29**, 1065 (1905).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3080 (1903).

Im Morphium sind zwei Hydroxyle vorhanden, ein alkoholisches und ein Phenolhydroxyl; wie schon früher erwähnt, beeinträchtigt vor allem der Verschluß von Hydroxylen die narkotische Wirkung, wofür die krampferregende strychninartige zunimmt. Von den Körpern dieser Gruppe ist der Hauptrepräsentant das in dem Arzneischatz aufgenommene Kodein, der Methyläther des Morphiums.

Vor allem war ein Bedürfnis nach Morphiumäthern deshalb vorhanden, weil das Morphium Euphorie hervorbringt und dadurch die große Angewöhnungsgefahr hervorruft, die bei den Estern fehlt. Da aber bald der Bedarf an Kodein den Vorrat, der sich aus dem Opium gewinnen ließ, überstieg, ging man daran, aus dem Morphium durch Alkylieren dasselbe zu gewinnen, indem man auf Morphium respektive Morphiumalkali alkylschwefelsaure Salze in alkalischer Lösung einwirken ließ. Erwähnenswert ist in dieser Gruppe auch das Peronin[1]), der Benzyläther des Morphins, $C_{17}H_{18}(C_6H_5CH_2)NO_3HCl + H_2O$, ferner das Dionin, das chlorwasserstoffsaure Aethylmorphin, das wegen seiner leichten Löslichkeit sich zu Injektionen sehr eignet und auch Hustenreiz gut stillt. Das Diacethylmorphin wurde als Heroin in den Verkehr gesetzt,

$$C_{17}H_{17}NO<\begin{matrix}O(COCH_3)\\O(COCH_3)\end{matrix}>HCl$$

Es wirkt viel intensiver als Kodein auf die Atmung, aber es wurden wegen seiner, das Morphin übertreffenden Giftigkeit berechtigte Einwände dagegen erhoben.

Schlafmittel.

„Alter Freund, immer getreuer Schlaf, fliehst du mich auch wie die andern Freunde?“ läßt Goethe seinen Egmont sagen, da er sich zum letzten Male zur Ruhe begeben soll und noch einmal in Morpheus Armen Labung finden möchte. In unserem nervösen Zeitalter kann man dem Arzte gar nicht genügend viele Schlafmittel zur Verfügung stellen, umsomehr, als bei den meisten derselben mit der Angewöhnung auch die Wirkung verschwindet. Umso erfreulicher ist es, wenn wir hier den Zusammenhang zwischen Wirkung und Struktur besser erkennen als in irgend einer bisher abgehandelten Gruppe.

Die große Zahl der Schlafmittel läßt sich in drei Klassen einteilen, von denen die eine ihre Wirkung dem Vorhandensein von Halogenen in ihrem Molekül, die zweite der Gegenwart von Alkylen, die

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 91 813.

dritte der von Aldehyden und Ketonen verdanken. Bevor wir an die Besprechungen einzelner Hypnotika und hieher gehöriger Inhalationsanästhetika gehen, seien einige allgemeine Bemerkungen vorausgesandt. Eine chemische Theorie des Schlafes[1]), die irgendwelche Tatsachen für sich hätte, besteht zur Zeit noch nicht, doch kann man annehmen, daß sicherlich Stoffwechselprodukte — Ermüdungsstoffe, deren Kenntnis von der größten Tragweite wäre, wären sie doch sicherlich die wirksamsten und gefahrlosesten Schlafmittel — den Schlaf herbeiführen.

Ferner wissen wir, daß, damit die Schlafwirkung eintreten kann, zwei Bedingungen erfüllt sein müssen. 1. Muß der Blutzufluß im Gehirn so viel als möglich vermindert werden, 2. muß die funktionelle Tätigkeit des Gehirnes selbst herabgesetzt werden; man kann das Blut vom Gehirne ableiten, wenn man an einer anderen Körperstelle Gefäßerweiterung hervorruft.

In Bezug auf die einzelnen Gruppen chemischer Körper ist folgendes zu sagen: Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe wirken narkotisch, die Wirkung derselben wird durch ein Hydroxyl, das den Verankerungspunkt abgibt, verstärkt, eine größere Anzahl Hydroxyle verringert den hypnotischen Effekt; unter sämtlichen Alkylen wirkt am deutlichsten das Aethyl. Aldehyde und Ketone befähigen die Substanzen, als Hypnotika zu fungieren, diese Wirkung wird durch Hydroxyl geschwächt oder auch aufgehoben, durch Alkyle, insbesondere Aethyl, gesteigert; aliphatische Halogensubstitutionsprodukte bewirken Schlaf, den aromatischen fehlt diese Eigenschaft gänzlich; die hypnotischen Effekte des Morphiums, des souveränen Schlafmittels, sind bedingt durch den Morpholinring und seine Stellung, ferner, wie schon ausgeführt, durch das Offensein der beiden Hydroxyle.

Wenn ein Körper schon in kleinen Dosen eine andauernde Schlafwirkung hervorbringen soll, so muß er resistent gegen den Organismus sein, um seine Wirkung allmählich auf die Großhirnrinde ausüben zu können, er soll womöglich leicht wasserlöslich sein, um subkutan zur Anwendung gebracht werden zu können, eine Bedingung, die bis jetzt nur Morphin erfüllt.

Halogenhaltige Schlafmittel.

In dieser Gruppe dominiert das Chloroform $CHCl_3$, das als Inhalationsanästhetikum neben dem Aether für Narkosezwecke das Gebiet vollständig beherrscht, trotz der offenkundigen Nachteile, die es

[1]) Fränkel, l. c. S. 323.

hat. Die vielfachen Todesfälle, die sich bei seiner Anwendung einstellen, ohne daß man sie anatomisch begründen könnte, hat man versucht, auf die Bildung von Phosgengas zurückzuführen, das durch Zersetzung aus dem Chloroform entsteht, doch haben sich die Todesfälle auch bei dem aus Chloral hergestellten reinsten Chloroform wiederholt, da sich das Chloroform schon bei der Benützung mit Luft zersetzt.

Zweckmäßig erscheint hier ein geringer Prozentsatz Alkohol (2%), mit dem man das Chloroform versetzt. Pictet reinigte das Chloroform durch Gefrierenlassen und Zentrifugieren des flüssig gebliebenen Anteiles. Anschütz[1]) benützte hierzu die Doppelverbindung des Salicylids mit Chloroform, aus der er das letztere destillierte.

Daß die narkotische Wirkung des Chloroforms nur auf seinem Chlorgehalt beruht, geht daraus hervor, daß Methan CH_4 wirkungslos, CH_3Cl schwach, CH_2Cl_2 stärker narkotisch sind; CCl_4 wirkt noch stärker narkotisch als Chloroform, ist jedoch zu einer medizinischen Verwendung ungeeignet, da es Konvulsionen zur Folge hat.

Das Bromoform, das Analogon des Chloroforms, $CHBr_3$, wirkt anästhetisch und wird als Keuchhustenmittel mit Erfolg angewendet.

Liebreich hat auf Grundlage einer falschen theoretischen Annahme das Chloralhydrat $CCl_3CH(OH)_2$, als erstes wirksames Hypnotikum eingeführt. Er nahm nämlich an, daß das Chloralhydrat sich im Organismus zu Chloroform zersetze und so Schlaf bewirke, eine Vorstellung, deren Unrichtigkeit Mering nachwies. Die Wirkung des Chlorals kann aufgefaßt werden als die Verbindung der Wirkung von Chlor mit der Aldehydgruppe; da es aber eine ganze Reihe unangenehmer Eigenschaften hat — so wirkt es auf das Herz, auf die Respiration, wird vom Magen schwer aufgenommen und hat einen schlecht zu beseitigenden unangenehmen Geschmack —, so hat es an Verbesserungsversuchen nicht gefehlt, die alle dahin gingen, die Aldehydgruppe festzulegen, doch sind sie fast alle als mißlungen zu betrachten, da nur diejenigen Körper wirksam sind, bei denen die Aldehydgruppe regeneriert wird; auch Kombinationen und Kondensationen wurden versucht; von allen so entstandenen ziemlich zahlreichen Substanzen verdient eine einzige Erwähnung, das Hypnal, das Monochloralantipyrin, dessen Wirkung von der seiner Komponenten verschieden ist. Dargestellt wird es durch Mischen von Lösungen von Antipyrin und Chloral.

---

[1]) Berl. Ber. **25**, 3512. Deutsches Reichspatent Nr. 69708, 70158, 70614.

Schlafmittel mit Alkylwirkung.

Der Aethylalkohol erzeugt zwar in größeren Mengen genossen bekanntlich Schlaf, als Hypnotikum ist er jedoch wegen seiner geringen Resistenz gegen den Organismus unverwendbar; da aber alles darauf hinweist, daß die Aethylgruppe in fester Bindung sichere und schonende Hypnotika liefert, so hat man eine große Zahl derartiger Mittel hergestellt, so die Glieder der Urethanreihe, von denen das Methylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix}$$ und das Aethylurethan $$CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5,\end{matrix}$$

auch schlechtweg Urethan genannt, zu den schwächeren Schlafmitteln gehören; alle der Methanreihe angehörenden Stoffe wirken durch Narkotisierung des Zentralnervensystems, wobei jedoch alle lebenswichtigen Funktionen erhalten bleiben; die Urethane sind umso wirksamer, je höher das Molekulargewicht des in ihnen enthaltenen Alkoholradikales ist. Als stärkeres Hypnotikum der gleichen Gruppe hat sich auch das Methylpropylkarbinolurethan

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\OCH<\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\end{matrix}$$

unter dem Namen Hedonal[1]) bewährt; die Wirkung tritt gewöhnlich schon nach 15 Minuten ein und der Schlaf hält nach Einnahme von 2 g 7 bis 8 Stunden an.

An einer großen Gruppe von Sulfonen haben Baumann und Kast[2]) Untersuchungen angestellt, die ergaben, daß Disulfone, in welchen die Sulfongruppen an verschiedene C-Atome gebunden sind, unwirksam seien und daß, die Intensität der Wirkung durch die Anzahl der enthaltenden Aethylgruppen bedingt sei; bei denselben ist der Anteil der SO_2-Gruppe unwesentlich und einer tertiär oder quaternär gebundenen Aethylsulfongruppe eine Aethylgruppe in gleicher Stellung äquivalent. Aus dieser Gruppe stammen Sulfonal (Diäthylsulfondimethylmethan), Trional[3]) (Diäthylsulfonmethyläthylmethan), beide offizinell, ferner das Tetronal[4]) (Diäthylsulfondiäthylmethan):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO_2\,.\,C_2H_5\\SO_2\,.\,C_2H_5\end{matrix}$$

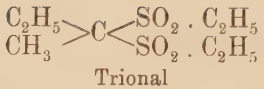
Sulfonal

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 120 864.

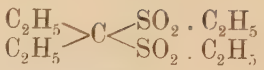
[2]) Hoppe Seylers Zeitschr. f. physiolog. Chemie **14**, 52.

[3]) Deutsches Reichspatent Nr. 49 073 u. 49 366.

[4]) Deutsches Reichspatent Anm. 5086.



Trional



Tetronal.

Zur Darstellung von Sulfonal wird ein Gemenge von Aceton und Merkaptan mit Säuren kondensiert und das dabei entstehende Merkaptol mit Kaliumpermanganat zum Sulfon oxydiert; das Trional wird durch Kondensation von Methyläthylketon mit Merkaptan und nachheriger Oxydation des entstandenen Merkaptols dargestellt.

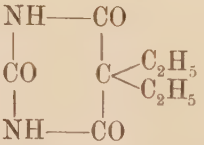
Tetronal gewinnt man durch Kondensation von Aethylsulfhydrat und Diäthylketon in der Kälte mit Salzsäuregas und Oxydation des Merkaptols zum Sulfon.

Der Schlaf nach Sulfonal (1 bis 2 g) tritt erst nach einer halben, oft auch 1 bis 2 Stunden auf.

Rascher als Sulfonal wirkt Trional, welches aber nicht Schlaf unter allen Umständen erzwingt, sondern nur einem natürlichen Schlafbedürfnisse nachzuhelfen im stande ist.

Von den Resultaten der erwähnten Untersuchungen Baumanns und Kasts ausgehend, prüften in neuester Zeit Emil Fischer[1]) und Mering Stoffe, welche ein mit mehreren Aethylgruppen beladenes, tertiär oder quaternär gebundenes C-Atom enthielten, auf ihre schlaferregende Wirkung. Dabei gelang es ihnen, eine neue Klasse von Schlafmitteln auszufinden, Harnstoffderivate, die sich zum Teil von der Dialkylessigsäure, zum Teil von der Diäthylmalonsäure ableiten.

Repräsentant dieser Gruppe ist das Veronal[2]), Diäthylmalonylharnstoff



Veronal.

Veronal wirkt paralysierend auf das Nervensystem und erweitert gleichzeitig die Nierengefäße, seine hypnotische Wirkung wird angenehm empfunden, es erzeugt ein fast natürliches Schlafbedürfnis, der Schlaf ist traumlos und gänzlich dem normalen physiologischen gleich, die Patienten erwachen freiwillig und erquickt ohne das Gefühl von Benommenheit. Bei nicht durch Schmerzen hervorgerufener Schlaflosigkeit bewährt sich Veronal ausgezeichnet, wobei ihm der durchaus nicht unangenehme, schwach bittere Geschmack und die Löslichkeit

[1]) Ann. d. Chem. **335**, 334.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 146 496.

in heißen Getränken zu gute kommt; wie bei allen Schlafmitteln ist Voraussetzung des Erfolges eine geregelte Darmfunktion und jede Obstipation hintanzuhalten.

Schlafmittel, deren Wirkung auf Aldehyd und Keton beruht.

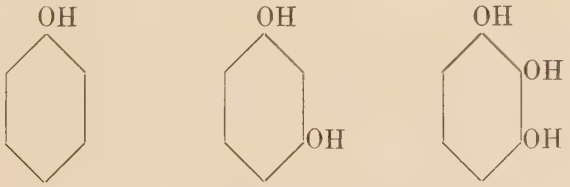
In dieser Gruppe kann man sich sehr kurz fassen. Schon das gewöhnliche Acetaldehyd hat hypnotische Wirkung, die seinem Polymeren, dem Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ in erhöhtem Maße zukommt. Beim Paraldehyd sind auch die Aufregungserscheinungen, die beim Acetaldehyd auftreten, gemildert. Die Nachteile dieses Mittels sind, daß es erstens eine unangenehm schmeckende leichtflüchtige Flüssigkeit darstellt, daß verhältnismäßig große Mengen notwendig sind und daß es, da es durch die Lungen exhaliert wird, den Schlafraum mit Dünsten füllt.

Auf der Wirkung von Keton beruht das Hypnon (Acetophenon) $CH_3 . CO . C_6H_5$ und noch eine Anzahl von Substanzen, die jedoch niemals therapeutisch verwendet worden sind.

Antiseptika und Adstringentia. Benzol und Naphthalinderivate.

Das erste bekanntlich von Lister empfohlene Antiseptikum war die Karbolsäure, das Phenol, das in mehrprozentiger Lösung stark antiseptische Eigenschaften entwickelt und ätzend wirkt, innerlich daher schon bei Einnahme von einigen Grammen giftig ist.

Die antiseptische Wirkung des Phenols steigt, wenn man Kernwasserstoff durch Methyl oder Halogen ersetzt, ferner mit der Anzahl der Hydroxyle; so ist Pyrogallol giftiger als Resorcin, dieses wieder giftiger als das Phenol:



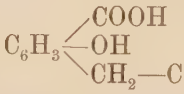
Phenol Resorcin Pyrogallol.

Während durch Hydroxylgruppen die Giftigkeit steigt, ist bei der Einführung der Alkyle das Gegenteil der Fall, so daß eigentlich die Kresole den Vorzug vor den Phenolen verdienten; hinderlich war aber ihre schwere Löslichkeit im Wasser, weshalb sich die Chemiker bemühten, diesen Uebelstand zu beseitigen. Das Lysol[1]), wohl das be-

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 52 129.

kannteste dieser Produkte, wird dargestellt, indem man Teeröl, das ja seine antiseptische Kraft Phenolen und Kresolen verdankt, mit Leinöl oder anderen Fetten mengt und bei Gegenwart von Alkohol mit konzentrierter Kalilauge so lange erhitzt, bis vollständige Verseifung eintritt und sich das Produkt klar in Wasser löst; der Vorteil des Lysols vor den anderen Antisepticis ist seine geringe Giftigkeit, es macht aber die Hände glatt und schlüpfrig und muß wegen seines wechselnden Gehaltes an Kresolen auf seine Wirksamkeit geprüft sein.

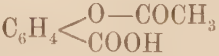
Die beiden Naphthole α, β sind verschieden giftig, α bedeutend mehr als β. Letzteres findet in der Dermatologie Anwendung; den gleichen Zwecken dient das Epikarin, eine β-Oxynaphthyl-o-oxy-m-toluylsäure:



Es stellt ein entgiftetes Naphthol vor und hat sich bei Scabies bewährt.

Die Benzoesäure wirkt nur schwach antiseptisch, tritt aber ein Hydroxyl in Orthostellung ein, so erhält man die Salizylsäure, ein wirksames Antiseptikum, gleichzeitig ein Spezifikum gegen den Gelenkrheumatismus, das in der Arzneimittelkunde eine große Rolle spielt. Die Salizylsäure wird nach dem Schmittschen[1]) Verfahren, das eine Abänderung des Kolbeschen[2]) darstellt, erhalten, wenn man Phenolnatriumkarbonat unter Druck auf 140° erhitzt, wobei es quantitativ in salizylsaures Natron sich verwandelt. Die Versuche, die unangenehmen Eigenschaften der Salizylsäure, nämlich den Geschmack und die Reizwirkung auf den Magen zu beseitigen, haben zwei wichtige neue Körper geschaffen, Aspirin und Salol.

Das Aspirin, der Essigsäureester der Salizylsäure, wird dargestellt, indem man Salizylsäure mit der anderthalbfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Oelbade reagieren läßt, es geht die Salizylsäure in Lösung und nach dem Erkalten kristallisiert die Acetylverbindung aus.



Aspirin.

Der wesentlichste Unterschied des Aspirins gegenüber der Salizylsäure ist, daß dasselbe die Schleimhäute des Magens weniger reizt,

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 29 939.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 426.

daher den Appetit nicht stört; infolge seiner Widerstandsfähigkeit gegen die Magensäure wird es im Magen fast nicht angegriffen und erst durch den alkalischen Darminhalt zersetzt, ferner ist zu bemerken, daß Aspirin die Herzarbeit steigert, während sonst Salizylate sie herabsetzen.

Salol resp. das Salolprinzip, das wir Nencki verdanken, ist der größte Erfolg, der auf diesem Gebiete erzielt wurde.

Nencki war der erste, der den für die Arzneimittelsynthese bedeutsamen Weg einschlug, wirksame Säuren mit Phenolen verestert in den Organismus einzuführen, wodurch, da der unlösliche Ester den Magen unverändert passiert, jede Belästigung der Magenschleimhaut ausgeschlossen ist. Ferner wurde noch eine zweite wirksame Komponente eingeführt, welche trotz ihrer Giftigkeit infolge der langsamen Abspaltung im Darme keine Giftwirkung äußern kann. Dargestellt wird das Salol[1]) durch Erhitzen molekularer Mengen salizylsauren Natrons und Phenols mit Phosphoroxychlorid.

Salol findet hauptsächlich als inneres Antiseptikum Verwendung, doch findet es auch als Antipyretikum und Antirheumatikum ebenso wie extern Anwendung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\COOC_6H_5\end{matrix}$$

Aeußerlich wurde schon seit langem das Gaultheriaöl, Wintergreenöl, wegen seines Hauptbestandteiles, dem Methylester der Salizylsäure, verwendet, doch wirkte es lästig infolge seines Geruches, einem Uebelstande, dem das Mesotan[2]), Methoxymethylsalizylsäureester,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\COO{-}CH_2\,.\,OCH_3\end{matrix}$$

Mesotan

abhelfen soll. Es wird dargestellt durch Einwirkung der Monochlormethyläther auf salizylsaure Salze; es sei bemerkt, daß es schon durch geringe Feuchtigkeitsmengen zersetzt wird und dann die Haut sehr stark reizt.

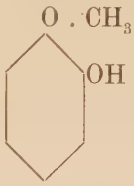
Kreosot- und Guajakolderivate.

Im Kampfe gegen einen der hartnäckigsten Feinde der Menschheit, der jährlich Tausende und Abertausende von Opfern fordert, sind das Kreosot und sein wirksamer Bestandteil, das Guajakol, vielleicht die bewährteste Waffe, die wir besitzen; wenn auch die Wirkung der

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 38973, 39184 u. 43173.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 113512.

genannten Stoffe keine gegen die Lungentuberkulose spezifische zu nennen ist, so ist doch eine günstige Beeinflussung des Krankheitsverlaufes offenkundig. Beide, das Kreosot wie sein Bestandteil, das Guajakol, der Brenzkatechinmonomethylester



wirken in hohem Grade antiseptisch, beide üben aber wegen ihres phenolartigen Charakters auf die Schleimhäute des Verdauungstraktes Reizwirkung aus, sind unangenehm im Geschmacke und unlöslich. Es kann daher nicht wundernehmen, wenn die Versuche, zu wirksamen Kreosotpräparaten ohne diese Uebelstände zu gelangen, nach denen großer Bedarf vorhanden ist, sehr zahlreich sind; aber vollkommen überflüssig ist es, all die so entstandenen neuen Medikamente zu besprechen. Die Giftigkeit und Reizwirkung zu beseitigen, gelang leicht nach dem Salolprinzip, wonach man auch geschmacklose Präparate erhielt.

Durch Einwirkung von Phosgengas auf alkalische Kreosot- oder Guajakollösungen erhält man Kreosotkarbonat, Kreosotal genannt, und Guajakolkarbonat, ein weißes Pulver, das als Duotal[1]) bezeichnet wird.

Sie werden dargestellt durch Einwirkung von Phosgengas auf alkalische Guajakollösung. Beiden Präparaten haftet als Mangel die Unlöslichkeit an.

Guajacetin.

Läßt man auf Brenzkatechin bei Gegenwart von Alkalien Monochloressigsäure einwirken, so erhält man das brenzkatechinmonoacetsaure Natron $C_6H_4<^{OCH_2COONa}_{OH}$, das unter dem Namen Guajacetin[2]) Anwendung findet; in Wasser ist es unlöslich, daher geschmacklos, doch zeigen sich nach seinem Gebrauche häufig die gleichen Folgeübel, wie nach der Einnahme von Kreosot oder Guajakol.

Wasserlösliche Präparate aus dieser Gruppe gewinnt man durch Sulfurieren, hierdurch wird aber die Wirkung bedeutend geschwächt, da eben eine Säuregruppe eingeführt wurde, was praktisch eine Verteuerung der Therapie bedeutet. Durch Vermischen von äquimolekularen

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 58129.

[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 87386 u. 87668.

Mengen Guajakol und Schwefelsäure und Erwärmen auf 70—80° erhält man die Orthoguajakolsulfosäure, deren Salze — alle Meta- und Paraverbindungen sind unbrauchbar — therapeutisch Verwendung finden; das Kaliumsalz führt den Namen Thiokol. Durch Auflösen in Sirupen hat man versucht, den Geschmack des Thiokols zu korrigieren und diesem Umstande, ein lösliches und doch nicht unangenehm schmeckendes Kreosotpräparat zu sein, verdanken Sirolin, sowie seine Konkurrenzpräparate trotz des übermäßigen Preises ihre Verbreitung.

Tanninderivate.

Dem Tannin, welchem adstringierende und styptische Eigenschaften zukommen, die es als Darmmittel wie als Streupulver gleich wertvoll machten, haften vor allem ein herber, zusammenziehender Geschmack und die Reizwirkung, die es auf die Schleimhäute von Rachen und Magen ausübt, als Fehler an. Als Streupulver, als Mittel gegen Schweißabsonderung, wird vielfach das Formalinkondensationsprodukt benützt, Tannoform[1]) genannt, das sich nach folgender Gleichung bildet:

$$2C_{14}H_{10}O_9 + HCOH = H_2O + CH_2{<}\begin{matrix}C_{14}H_9O_9\\C_{14}H_9O_9\end{matrix}$$

Tannoform.

Die Tannineiweißverbindung gibt, als Tannalbin[2]) von Knoll in Verkehr gesetzt, ein ausgezeichnetes Darmberuhigungsmittel. Führt man Acetylgruppen ein, so erhält man das als Tannigen[3]) bezeichnete Diacetat. Mehr als zwei Säuregruppen einzuführen ist unzweckmäßig, da die sonst resultierenden Stoffe vom Darmsaft nicht mehr gespalten werden können, also wirkungslos bleiben müssen.

Ichthyolgruppe.

Aus bituminösen Schiefern, die sich in Tirol finden, wird ein Oel gewonnen, das sich trotz seiner unangenehmen Eigenschaften einen dauernden Platz in der Therapie unter dem Namen Ichthyol erwarb. Es enthält ungefähr 10 % Schwefel, hierauf, sowie auf den ungesättigten Charakter der Bindung, läßt sich der Heilwert zurückführen.

Das sulfosaure Ammoniumsalz, das hauptsächlich zum Gebrauche gelangt, übt eine resorptionsfördernde, reduzierende und keratoplastische Wirkung aus, worauf seine Inanspruchnahme bei Frauen- und Haut-

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 88082.
[2]) Deutsches Reichspatent Nr. 88029.
[3]) Deutsches Reichspatent Nr. 78879.

krankheiten beruht. Dem Präparate haftet ein unangenehmer durchdringender Geruch an, den man auf die verschiedenste Weise zu beseitigen versuchte; am zweckmäßigsten ist folgender Weg:

Man bringt bei vermindertem Druck das Ichthyol zum Sieden und leitet durch die Flüssigkeit überhitzten Wasserdampf; gleichzeitig läßt man über die Oberfläche überhitzten Wasserdampf streichen. Auf diese Weise erreicht man, daß das übelriechende Oel entfernt wird, ohne daß eine Zersetzung des Präparates und eine Verminderung des therapeutischen Effektes eintritt. Desichthol [1]) (Knoll).

Für den innerlichen Gebrauch, namentlich bei Lungen- und Darmkrankheiten hat man Ichthyol durch Kombination mit Eiweiß geschmacklos gemacht und als Ichthalbin bezeichnet. Als Desinfiziens wird das Silbersalz Ichthargan genannt, empfohlen.

Bei der Verwendbarkeit des Ichthyols kann es nicht wundernehmen, daß man Destillationsprodukte aus den tirolischen Schiefern unter anderen ähnlichen Namen als Konkurrenzpräparate auf den Markt brachte, die natürlich, wenn nicht ihr Preis in Betracht kommt, keinerlei Vorzüge vor dem Ichthyol haben können, ebenso versuchte man durch Sulfurieren Körper mit analoger Wirkung darzustellen. Genannt seien Tumenol aus dem Säureteer oder Petrosulfol aus dem Petroleum gewonnen, doch haben sie dem Ichthyol gegenüber mindestens keinerlei Vorzüge.

Schlußwort.

Vorliegende Seiten sollten eine Uebersicht über ein wichtiges Gebiet menschlichen Wissens geben. Nicht überall war der Ausblick nebelfrei, nicht einmal der kleinste Teil der vorliegenden Aufgaben ist so bewältigt, daß von einem lückenlosen Zusammenhang der Tatsachen die Rede sein könnte. Der Bearbeiter dieses Gebietes befindet sich ungefähr in der Situation eines Hochtouristen, dem die Ungunst des Wetters nur durch Wolken den Ausblick in das Tal gestattet; so wissen wir kaum mehr von den Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung, als daß sie bestehen. Aber, wenn auch der Weg zum vollen Erkennen der Wahrheit noch weit ist: den Forscher, dem die Natur die Freude am Streben nach Erkenntnis als Ersatz für sie selbst gegeben, wird die Unvollkommenheit des Erreichten nicht verdrießen; er wird seine Pflicht erfüllen, umso lieber, wenn er sieht, daß oft der kleinste Schritt nach vorwärts vielen Leiden Abhilfe oder Linderung schaffen kann.

[1]) Deutsches Reichspatent Nr. 17762.